

Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) EP 0 755 918 A2

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
29.01.1997 Patentblatt 1997/05

(21) Anmeldenummer: 96111676.1

(22) Anmeldetag: 19.07.1996

(51) Int. Cl.⁶: C07C 255/55, C09K 19/20,
C07C 69/90, C07D 239/34,
C07D 213/30, C07C 43/20,
C09K 19/30, C09K 19/34

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI NL

(30) Priorität: 28.07.1995 CH 2221/95
09.05.1996 EP 96107341

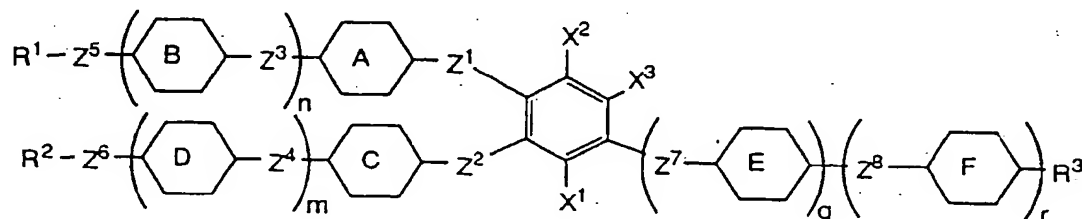
(71) Anmelder: Rolic AG
4058 Basel (CH)

(72) Erfinder: Kelly, Stephen
Beverley HU17 8XA, East Yorkshire (GB)

(74) Vertreter: Kjellsaa-Berger, Hanny, Dr. et al
Postfach 3255
4002 Basel (CH)

(54) **Photovernetzbare flüssigkristalline 1,2-Phenylen-Derivate**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft photovernetzbare flüssigkristalline Verbindungen der allgemeinen Formel



I

worin

Ringe A - F

je Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, trans-1,4-Cyclohexylen, trans-1,3-Dioxan-2,5-diyl oder unabhängig voneinander gegebenenfalls mit Halogen, Methyl und/oder Cyano substituiertes 1,4-Phenylen;

Z¹, Z² und Z⁷

unabhängig voneinander -CH₂-(CH₂)_s-, -(CH₂)_sO-, -O(CH₂)_s-, -COO-, -OOC-, -(CH₂)_sCOO- oder -(CH₂)_sOOC-;

Z³, Z⁴ und Z⁸

unabhängig voneinander eine Einfachbindung, -CH₂CH₂-, -CH₂O-, -OCH₂-, -COO-, -OOC-, -(CH₂)₄-, -O(CH₂)₃- oder -(CH₂)₃O-;

Z⁵ und Z⁶

-(CY₂)_s-, -O(CY₂)_s-, -(CY₂)_sO-, -(CY₂)_sCOO-, -(CY₂)_sOOC-, -(Si[(CH₃)₂O])_s-, -OCH₂(Si[(CH₃)₂O])_sSi[(CH₃)₂O]CH₂O-, oder -NHCH₂(Si[(CH₃)₂O])_sSi[(CH₃)₂O]CH₂NH-;

Y

Wasserstoff oder Fluor;

m, n, q und r

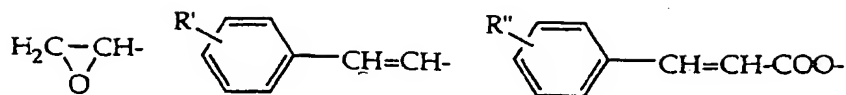
unabhängig voneinander 0, 1 oder 2;

s

eine ganze Zahl von 1 bis 16;

R¹ und R²

vernetzbare Gruppen der Struktur CH₂=CH-, CH₂=CH-COO-, CH₂=C(CH₃)-COO-, CH₂=C(Cl)-COO-, CH₂=C(Ph)-COO-, CH₂=CH-COO-Ph-, CH₂=CH-CO-NH-, CH₂=C(CH₃)-CONH-, CH₂=C(Cl)-CONH-, CH₂=C(Ph)-CONH-, CH₂=C(COOR')-CH₂-COO-, CH₂=CH-O-, CH₂=CH-OOC-, Ph-CH=CH-, CH₃-C(=NR')-, -cis-,trans HOO-CR'=CR'-COO-,



Ph	Phenyl;
R'	niederes Alkyl;
R''	Methyl, Methoxy, Cyano oder Halogen bedeuten, mit der Massgabe, dass R ¹ -Z ⁵ und R ² -Z ⁶ keine -O-O- oder -N-O- Gruppen enthalten;
R ³	Wasserstoff, Halogen, Cyano, oder eine gegebenenfalls mit Methoxy, Cyano und/oder Halogen substituierte Alkyl-, Alkoxy-, Alkoxycarbonyl- oder Alkanoyloxy-Gruppe; und
X ¹ , X ² und X ³	unabhängig Wasserstoff, Halogen, Cyano oder Niederalkyl bedeuten,

wobei für m=2 und/oder n=2 die beiden Ringe B und D gleich oder verschieden sein können, flüssigkristalline Gemische, die solche Verbindungen enthalten, sowie deren Verwendung im vernetzten Zustand als optische Bauelemente.

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft photovernetzbare flüssigkristalline 1,2-Phenylen-Derivate, flüssigkristalline Gemische, die solche Verbindungen enthalten, sowie deren Verwendung im vernetzten Zustand als optische Bauelemente.

Durch geeignete Orientierungsschichten oder in einem Feld können photovernetzbare Flüssigkristalle, welche mit einer geeigneten Menge eines Photoinitiators versehen sind, auf einem Substrat oder in einer Zelle orientiert werden und dann in diesem Zustand durch Bestrahlen mit Licht einer geeigneten Wellenlänge vernetzt werden. Die dadurch erzeugte Struktur bleibt auch bei hohen Temperaturen erhalten. So lassen sich optische Bauelemente, wie zum Beispiel Wellenleiter, optische Gitter und Filter, piezoelektrische Zellen und Zellen mit nicht-linearen optischen (NLO) Eigenschaften, usw. herstellen. Solche optische Bauelemente können zum Beispiel für Frequenzverdoppelung (SHG) oder in Farbfilter verwendet werden.

Weitere Eigenschaften, wie beispielsweise die Doppelbrechung, der Brechungsindex, die Transparenz, usw., müssen je nach Anwendungsgebiet unterschiedlichen Anforderungen genügen. Beispielsweise sollten Materialien für optische Filter eine starke Absorption in einer Richtung senkrecht zur Filteroberfläche aufweisen.

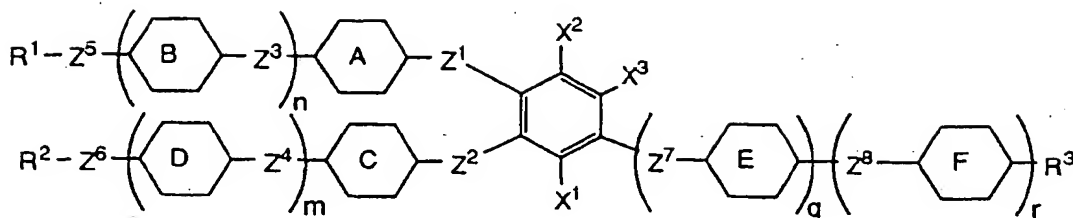
Neben dem generellen Interesse an photovernetzbaren Flüssigkristallen für optische Bauelemente, eignen sich solche flüssigkristalline Materialien als Cladding von Glasfasern für optische Datenübertragung. Der Einsatz solcher Materialien erhöht den elastischen Modulus in der Längsachse der Fiber, verkleinert die thermischen Expansionskoeffizienten und vermindert so Mikroverbiegungsverluste. Dies führt zu einer erhöhten mechanischen Stabilität.

Die photovernetzbaren Flüssigkristalle müssen eine gute chemische und thermische Stabilität, gute Löslichkeit in gängigen Lösungsmitteln und eine gute Stabilität gegenüber elektrischen Feldern und elektromagnetischer Strahlung aufweisen. Sie sollten in einem Temperaturbereich von etwa 25°C bis etwa +100°C, insbesondere von etwa 25°C bis etwa +80°C, eine geeignete Mesophase besitzen.

Da Flüssigkristalle in der Regel als Mischungen mehrerer Komponenten zur Anwendung gelangen, ist es wichtig, dass die Komponenten untereinander gut mischbar sind. Herkömmliche photochemisch oligomerisierbare oder polymerisierbare Flüssigkristalle besitzen in der Regel einen hohen Schmelz- und Klärpunkt. Dies hat den Nachteil, dass bei der Verarbeitung vorzeitig eine spontane, thermische Polymerisation eintreten kann. Die spontane, thermische Polymerisation kann eintreten, weil die Verarbeitung bei Temperaturen knapp unter dem Klärpunkt durchgeführt wird, da bei dieser Temperatur die Viskosität im flüssigkristallinen Zustand am niedrigsten und daher günstig für eine gute Orientierbarkeit ist. Diese spontane Polymerisation führt zu Domänenbildung, wodurch die optischen und thermischen Eigenschaften in den erzeugten, vernetzten Schichten deutlich beeinträchtigt werden. Der Schmelzpunkt kann durch die Herstellung komplizierter Mischungen mit mehreren Komponenten herabgesetzt werden, was zwar eine Verarbeitung bei niedrigeren Temperaturen erlaubt, aber die Gefahr einer Kristallisation der herkömmlichen polymerisierbaren Flüssigkristalle mit sich bringt. Photochemisch oligomerisierbare oder polymerisierbare Verbindungen werden beispielsweise in EP-A-0 331 233 beschrieben.

Es stellte sich somit die Aufgabe, für die Anwendung in optischen Bauteilen, optischen Filtern, Kanalwellenleitern, Mach-Zehnderstrukturen, homeotropen Schichten, usw. photochemisch oligomerisierbare oder polymerisierbare Verbindungen bereitzustellen, welche sich durch eine besonders hohe optische Anisotropie Δn auszeichnen. Sie sollten niedrigere Schmelz- und Klärpunkte besitzen, damit die Viskosität bei den normalen Verarbeitungstemperaturen im flüssigkristallinen Zustand nicht zu hoch ist. Weiter sollten sie möglichst domänenfrei orientierbar und strukturierbar sein und auch eine ausgezeichnete thermische Stabilität und Langzeitstabilität im vernetzten Zustand aufweisen. Zudem sollten sie, insbesondere für Kanalwellenleiter, Mach-Zehnderstrukturen, homeotrope Schichten, usw., eine positive dielektrische Anisotropie aufweisen und sich in einem elektrischen Feld orientieren lassen. Dies erlaubt, zum Beispiel, die zusätzliche Strukturierung durch Verwendung von Elektroden von photochemisch oligomerisierbaren oder polymerisierbaren Verbindungen, welche bereits durch eine Orientierungsschicht homogen orientiert sind. Herkömmliche photochemisch oligomerisierbare oder polymerisierbare Flüssigkristalle besitzen in der Regel eine negative oder eine sehr schwach positive dielektrische Anisotropie.

Die vorliegende Erfindung stellt nun Verbindungen, die in hervorragender Weise als Einzelkomponenten oder als Komponenten von Flüssigkristall-Mischungen für die obengenannten Anwendungen geeignet sind, zur Verfügung. Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Verbindungen der allgemeinen Formel I



I

15 worin

Ringe A - F

je Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, trans-1,4-Cyclo-hexylen, trans-1,3-Dioxan-2,5-diyl oder unabhängig voneinander gegebenenfalls mit Halogen, Methyl und/oder Cyano substituiertes 1,4-Phenylen;

20 Z^1 , Z^2 und Z^7

unabhängig voneinander $-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_s-$, $-(\text{CH}_2)_s\text{O}-$, $-\text{O}(\text{CH}_2)_s-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OOC}-$, $-(\text{CH}_2)_s\text{COO}-$ oder $-(\text{CH}_2)_s\text{OOC}-$;

 Z^3 , Z^4 und Z^8

unabhängig voneinander eine Einfachbindung, $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{OCH}_2-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OOC}-$, $-(\text{CH}_2)_4-$, $-\text{O}(\text{CH}_2)_3-$ oder $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-$;

 Z^5 und Z^6

$-(\text{CY}_2)_s-$, $-\text{O}(\text{CY}_2)_s-$, $-(\text{CY}_2)_s\text{O}-$, $-(\text{CY}_2)_s\text{COO}-$, $-(\text{CY}_2)_s\text{OOC}-$, $-(\text{Si}[(\text{CH}_3)_2\text{O}]_s-$, $-\text{OCH}_2[\text{Si}[(\text{CH}_3)_2\text{O}]_s\text{Si}[(\text{CH}_3)_2\text{O}]_s\text{CH}_2\text{O}-$, oder $-\text{NHCH}_2[\text{Si}[(\text{CH}_3)_2\text{O}]_s\text{Si}[(\text{CH}_3)_2\text{O}]_s\text{CH}_2\text{NH}-$;

25 Y

Wasserstoff oder Fluor;

m, n, q und r

unabhängig voneinander 0, 1 oder 2;

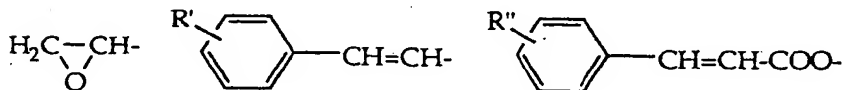
s

eine ganze Zahl von 1 bis 16;

 R^1 und R^2

vernetzbare Gruppen der Struktur $\text{CH}_2=\text{CH}-$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})-\text{COO}-$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Ph})-\text{COO}-$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{Ph}-$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CO}-\text{NH}-$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CONH}-$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})-\text{CONH}-$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Ph})-\text{CONH}-$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{COOR}')-\text{CH}_2-\text{COO}-$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OOC}-$, $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-$, $\text{CH}_3-\text{C}(\text{=NR}')-$, -cis, trans $\text{HOO}-\text{CR}'=\text{CR}'-\text{COO}-$,

35



40

Ph

Phenyl;

 R'

niederes Alkyl;

 R''

Methyl, Methoxy, Cyano oder Halogen bedeuten, mit der Massgabe, dass R^1-Z^5 und R^2-Z^6 keine $-\text{O}-\text{O}-$ oder $-\text{N}-\text{O}-$ Gruppen enthalten;

45

 R^3

Wasserstoff, Halogen, Cyano, oder eine gegebenenfalls mit Methoxy, Cyano und/oder Halogen substituierte Alkyl-, Alkoxy-, Alkoxy-carbonyl- oder Alkanoyloxy-Gruppe; und

 X^1 , X^2 und X^3

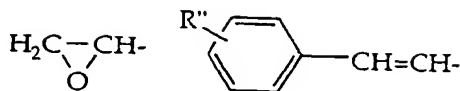
unabhängig Wasserstoff, Halogen, Cyano oder Niederalkyl bedeuten,

50 wobei für $m=2$ und/oder $n=2$ die beiden Ringe B und D gleich oder verschieden sein können.

Da die erfindungsgemässen Verbindungen der Formel I oder deren Mischungen eine Mesophase aufweisen, können sie auch vor dem Vernetzen auf einer Orientierungsschicht und/oder durch Anlegen eines elektrischen oder magnetischen Feldes orientiert werden. Dabei wird eine einheitliche Schicht erzeugt.

Vorzugsweise bedeutet die vernetzbare Gruppe R^1 $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})-\text{COO}-$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Ph})-\text{COO}-$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-\text{Ph}-\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CONH}-$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CONH}-$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Ph})-\text{CONH}-$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OOC}-$, -cis, trans $-\text{HCOO}-\text{CR}'=\text{CR}'-\text{COO}-$,

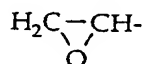
55



worin R' und R'' die oben angegebene Bedeutung haben.

Es sind dies Reste, welche nach Orientieren der Verbindungen der Formel I in einem Feld photochemisch vernetzt werden können.

Besonders bevorzugte Gruppen R¹ sind CH₂=CH-COO-, CH₂=C(CH₃)-COO-, CH₂=CH-O-.



Besonders bevorzugte Gruppen X¹, X² und X³ sind Wasserstoff, Fluor, Chlor, Cyano und Methyl.

Die oben verwendeten Ausdrücke werden im folgenden erläutert:

"Gegebenenfalls mit Halogen, Methyl und/oder Cyano substituiertes 1,4-Phenylen" umfasst in der vorliegenden Erfindung 1,4-Phenylen, mit Fluor, Brom, Chlor, Methyl oder Cyano ein- oder mehrfach substituiertes 1,4-Phenylen, wie beispielsweise 2- bzw. 3-Fluor-1,4-phenylen, 2,3-Difluor-1,4-phenylen, 2,6- bzw. 3,5-Difluor-1,4-phenylen, 2- bzw. 3-Chlor-1,4-phenylen, 2,3-Dichlor-1,4-phenylen, 2,6- bzw. 3,5-Dichlor-1,4-phenylen, 2- bzw. 3-Brom-1,4-phenylen, 2- bzw. 3-Methyl-1,4-phenylen, 2- bzw. 3-Cyano-1,4-phenylen und dergleichen.

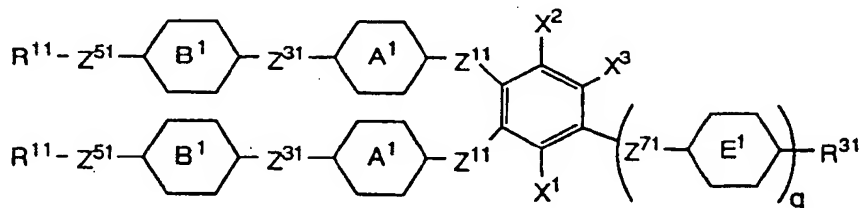
"Halogen" bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung Fluor, Chlor oder Brom, insbesondere Fluor.

"Gegebenenfalls mit Methoxy, Cyano und/oder Halogen substituierte Alkyl-, Alkoxy-, Alkoxy-carbonyl-, oder Alkanoyloxy-Gruppe" umfasst im Rahmen der vorliegenden Erfindung Gruppen, worin der Alkylrest geradkettig oder verzweigt sein kann und vorzugsweise 1 bis 12 Kohlenstoffatome hat. Die Gruppen können mit Methoxy, Cyano und/oder Fluor, Chlor oder Brom ein- oder mehrfach substituiert sein. Ganz bevorzugte Gruppen sind Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, Methoxy, Ethoxy, Propyloxy, Butoxy, Acetyloxy, Propanoyloxy, Butanoyloxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Propoxycarbonyl, Trifluormethyl, Trifluormethoxy, 2,2,2-Trifluorethoxy, Trifluoracetyloxy, Chlordifluormethoxy, 2-Cyanoethyl, 2-Fluorethyl, 2-Chlorethyl, 2-Bromethyl, 2-Methoxyethoxy, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluorethyl und dergleichen.

"Niederalkyl" umfasst im Rahmen der vorliegenden Erfindung geradkettige oder verzweigte Reste mit 1 bis 5 Kohlenstoffatomen, wie Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Pentyl, i-Propyl, i-Butyl, t-Butyl und dergleichen.

Der Mesophasen-Typ der erfindungsgemässen Verbindungen kann durch Variation der Ringe in den Seitenketten beeinflusst werden. So haben aromatische Ringe wie Phenylen die Tendenz smektische Phasen zu erzeugen, während gesättigte Ringe wie trans-1,4-Cyclohexylen oder trans-1,3-Dioxan-2,5-diyl Ringe nematische Tendenzen fördern.

Bevorzugte Verbindungen haben die allgemeine Formel I-A

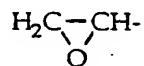


I-A

worin

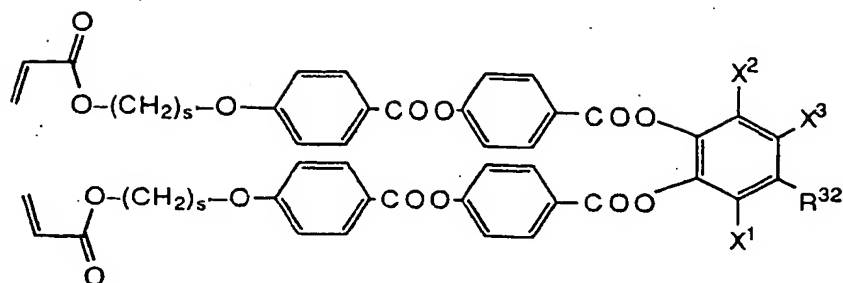
A¹, B¹ und E¹ unabhängig voneinander gegebenenfalls mit Fluor substituiertes 1,4-Phenylen, Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl oder trans-1,4-Cyclohexylen;

- Z^{11} $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OOC}-$, $-(\text{CH}_2)_4-$ oder $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-$;
 Z^{31} eine Einfachbindung, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{COO}-$ oder $-\text{OOC}-$;
 Z^{51} $-(\text{CH}_2)_s-$, $-(\text{CH}_2)_s\text{O}-$, $-(\text{CH}_2)_s\text{COO}-$ oder $-(\text{CH}_2)_s\text{OOC}-$;
 Z^{71} $-\text{CH}_2\text{O}-$ oder $-\text{COO}-$;
 S^1 eine ganze Zahl von 3 bis 12;
 R^{11} $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-$,

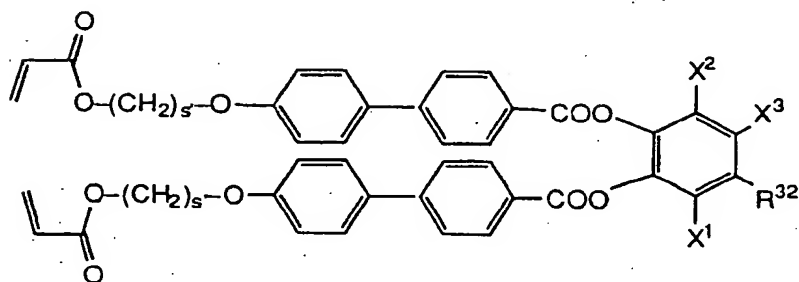


- R^{31} Halogen, Cyano, niederes Alkyl oder Alkoxycarbonyl
 q 0 oder 1 bedeuten und
 X^1 , X^2 und X^3 die unter Formel I angegebene Bedeutung haben.

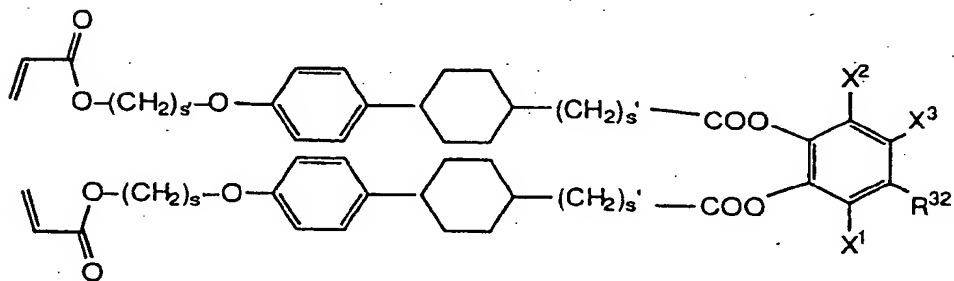
Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I-A, worin $q = 0$ ist, wie beispielsweise Verbindungen der allgemeinen Formel Ia-1c



I-a



I-b

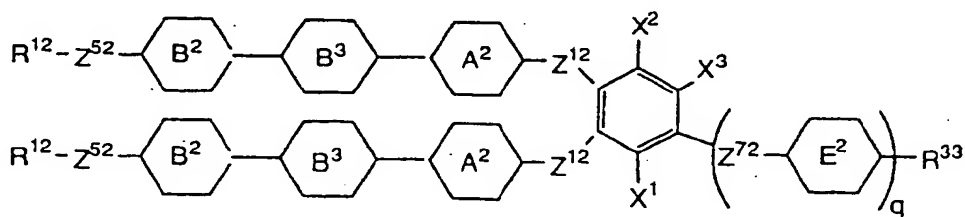


I-c

worin R^{32} Flour, Chlor, Cyano oder Alkoxycarbonyl bedeutet; und die übrigen Symbole wie oben definiert sind.

Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I-a, worin R^{32} Cyano oder Alkoxycarbonyl und X^1 , X^2 und X^3 Wasserstoff bedeuten.

Ebenso bevorzugt sind Verbindungen der Formel I-B



I-B

worin

A^2 , B^2 , B^3 und E^2 unabhängig voneinander gegebenenfalls mit Fluor substituiertes 1,4-Phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen;

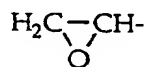
Z^{12} $(CH_2)_2COO-$, $(CH_2)_sCOO-$ oder $-(CH_2)_sO-$;

Z^{52} $-(CH_2)_s-$, $-(CH_2)_sO-$, $-(CH_2)_sCOO-$ oder $-(CH_2)_sOOC-$;

Z^{72} $-CH_2O-$ oder $-COO-$;

s' eine ganze Zahl von 3 bis 12;

R^{12} $CH_2=CH-COO-$, $CH_2=C(CH_3)-COO-$, $CH_2=CH-O-$,

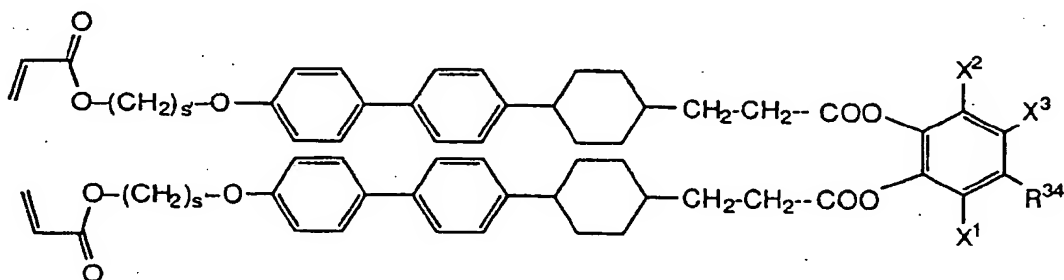


R^{33} Halogen, Cyano oder Alkoxycarbonyl bedeuten.

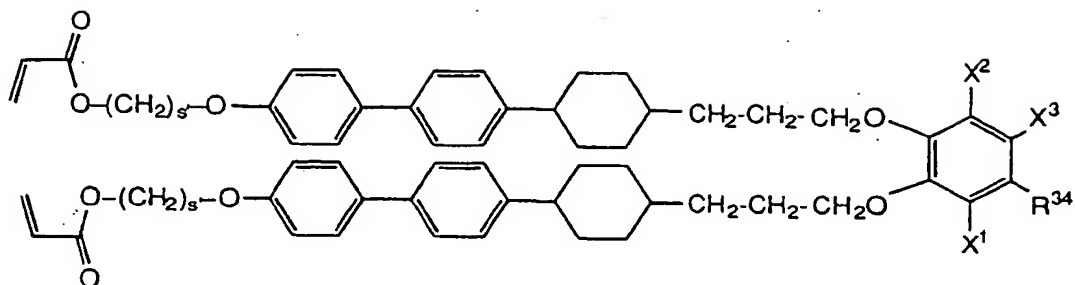
q 0 oder 1 bedeuten und

X^1 , X^2 und X^3 die unter Formel I angegebene Bedeutung haben.

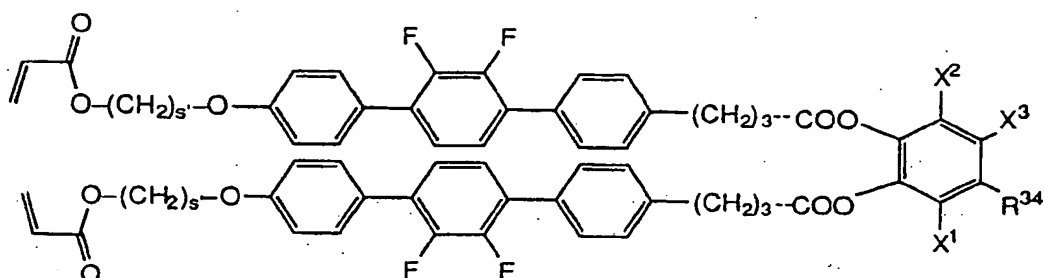
Ganz besonders bevorzugt sind Verbindungen der Formel I-B, worin $q = 0$ ist, wie beispielsweise Verbindungen der allgemeinen Formel Id-g



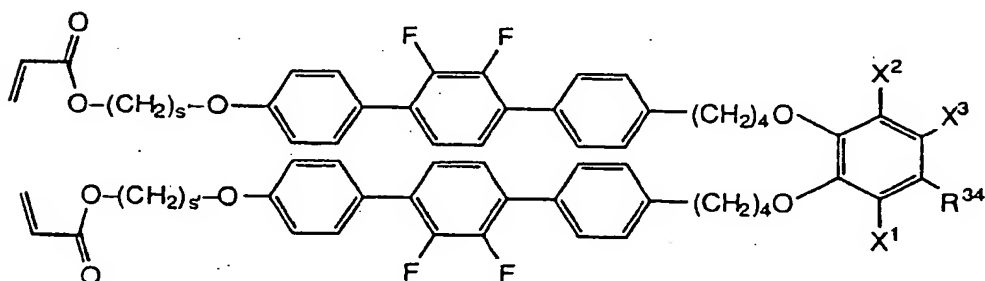
I-d



I-e



I-f



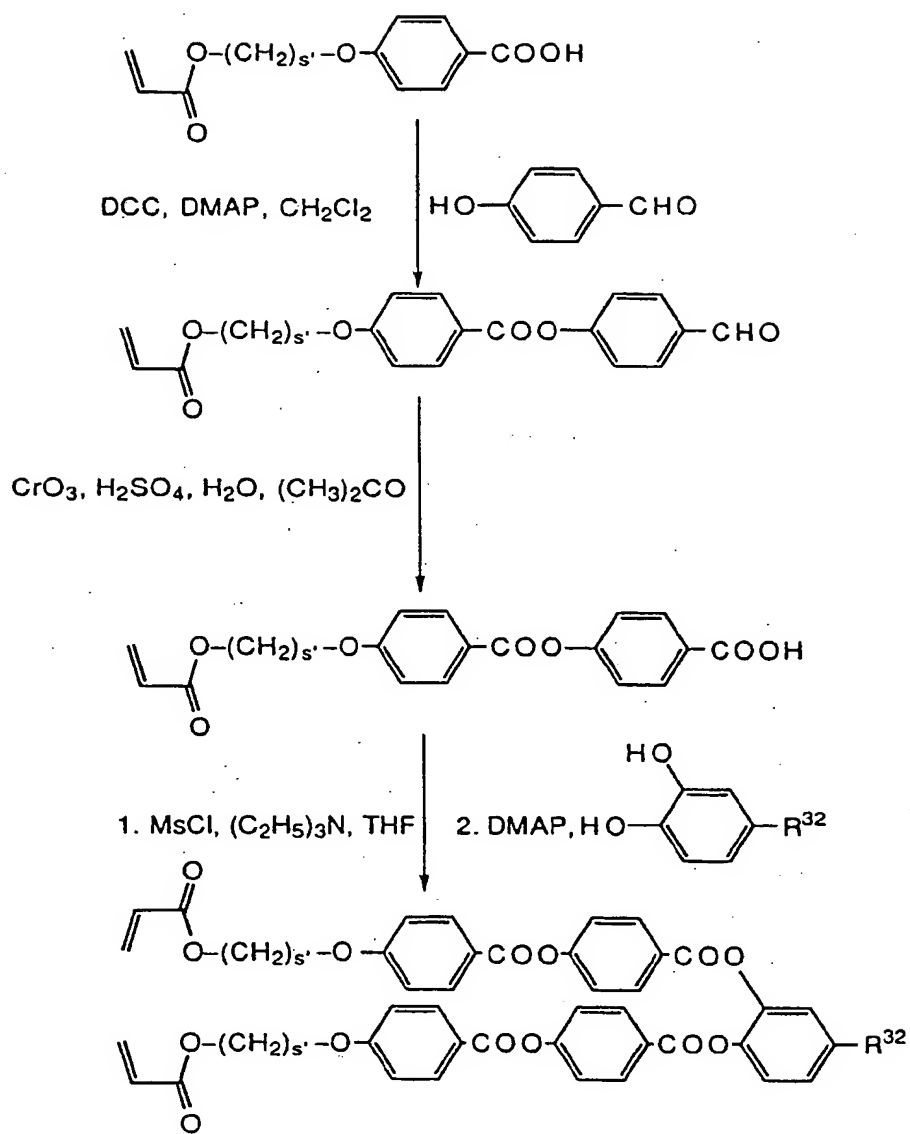
I-g

worin R^{34} Fluor, Chlor, Cyano oder Alkoxy-carbonyl bedeutet; und die übrigen Symbole wie oben definiert sind.

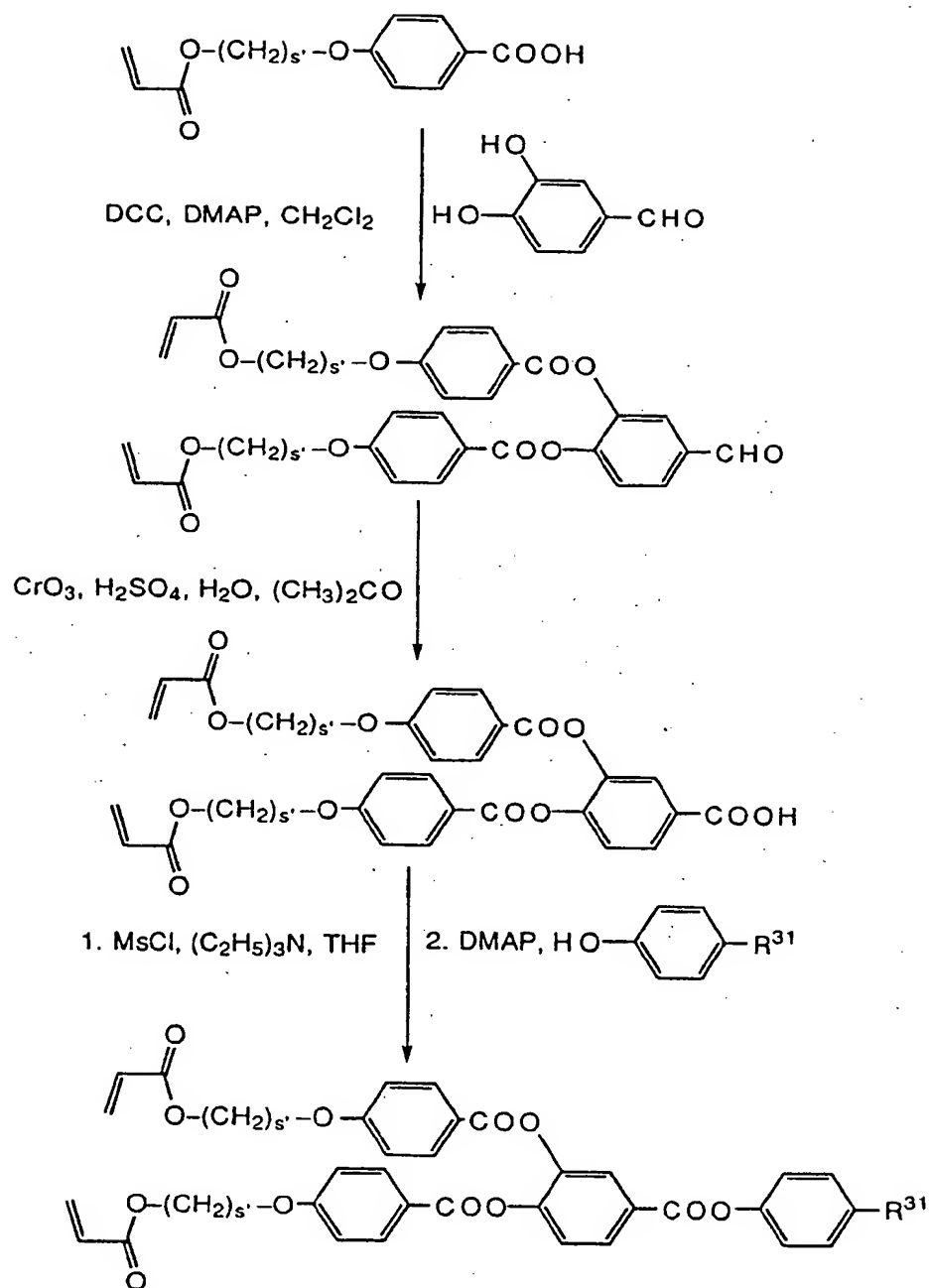
Die Verbindungen der Formel I-A und I-B sind synthetisch sehr einfach zugänglich und können beispielsweise analog zu den in den Schemata 1 bis 10 aufgezeigten Methoden hergestellt werden. So können in an sich bekannter Weise 2-Hydroxyphenole mit (ω -acryloyloxyalkyloxy)-substituierten Carbonsäuren umgesetzt werden. Diese Veresterung kann beispielsweise über den entsprechenden Methansulfonsäureester in Tetrahydrofuran oder in Gegenwart von N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) und 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP) in Dichlormethan oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel, wie z.B. Chloroform, erfolgen. Die 2-Hydroxyphenole können auch in einer Mitsunobu Reaktion mit (ω -acryloyloxyalkyloxy)-substituierten Benzylalkoholen umgesetzt werden. Diese Veretherung kann beispielsweise bei Raumtemperatur in Gegenwart von Azodicarbonsäure-diethylester und Triphenylphosphin in Tetrahydrofuran oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel, wie z.B. N,N'-Dimethylformamid, erfolgen. Die 2-Hydroxyphenole sind bekannt oder können nach dem Fachmann bekannten Methoden hergestellt werden.

In den Schemata haben die Symbole die obengenannten Bedeutungen.

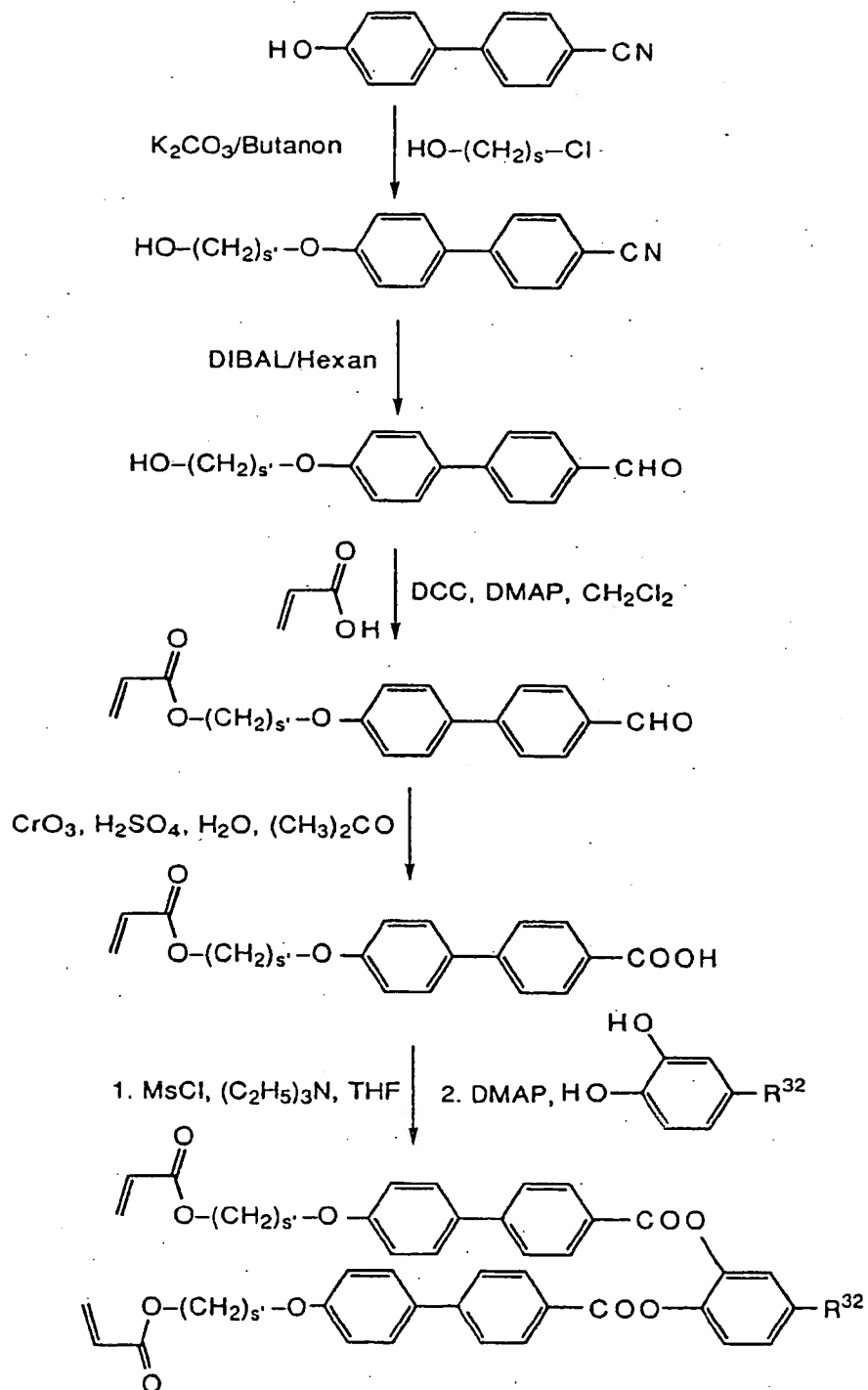
Schema 1



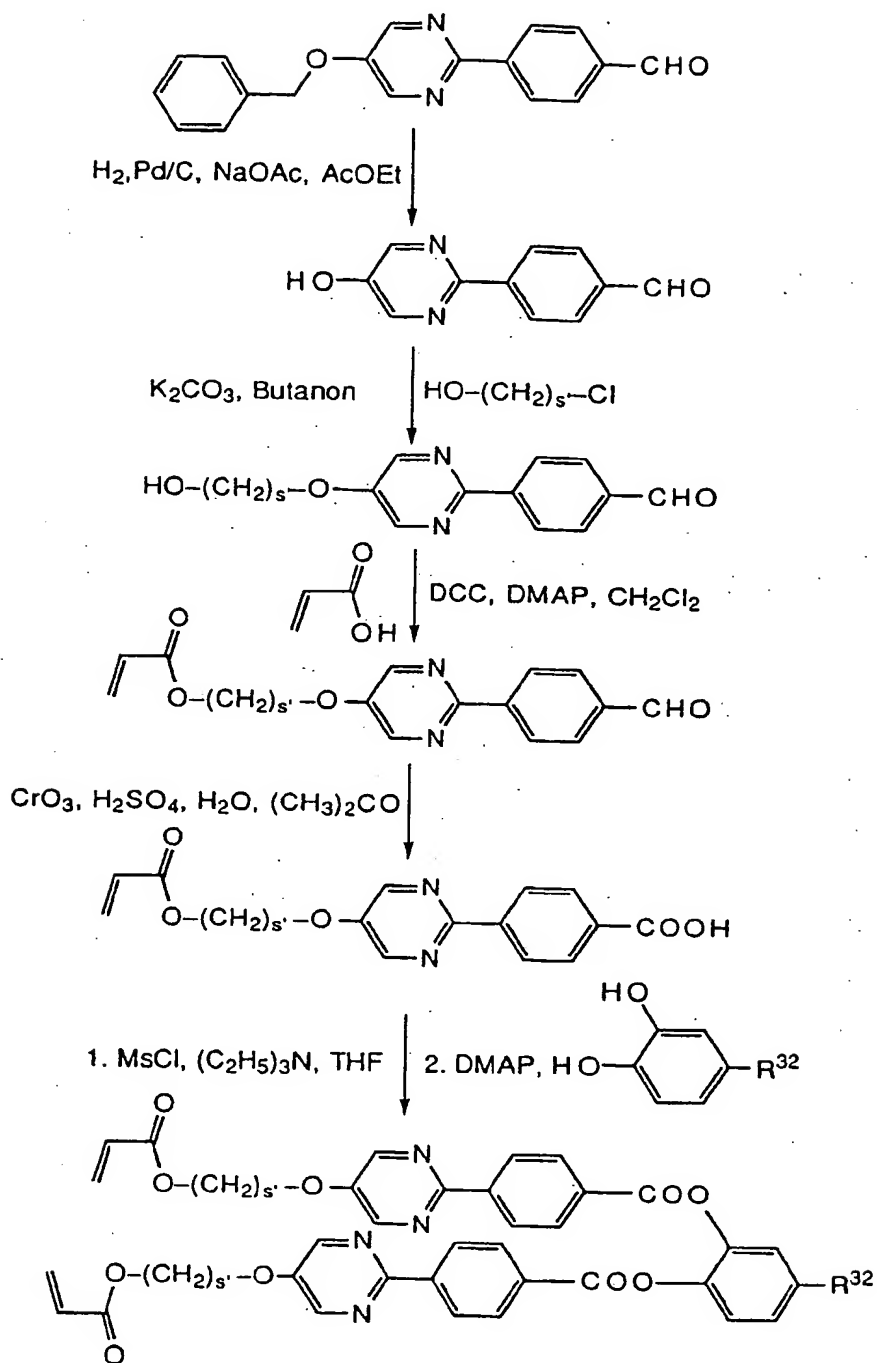
Schema 2



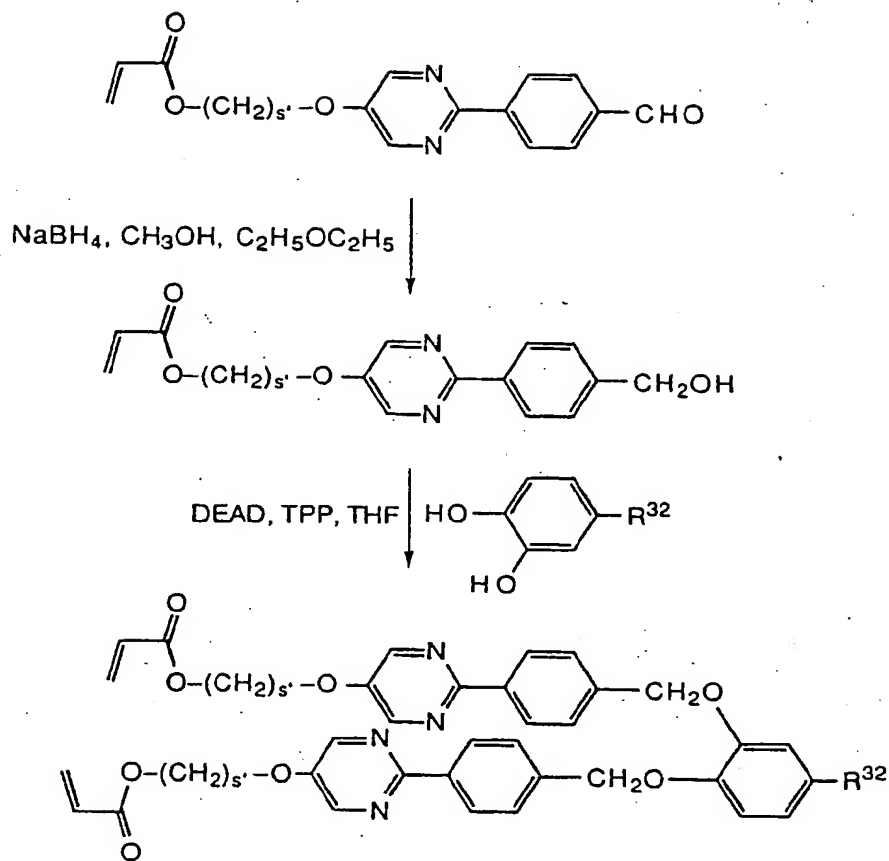
Schema 3



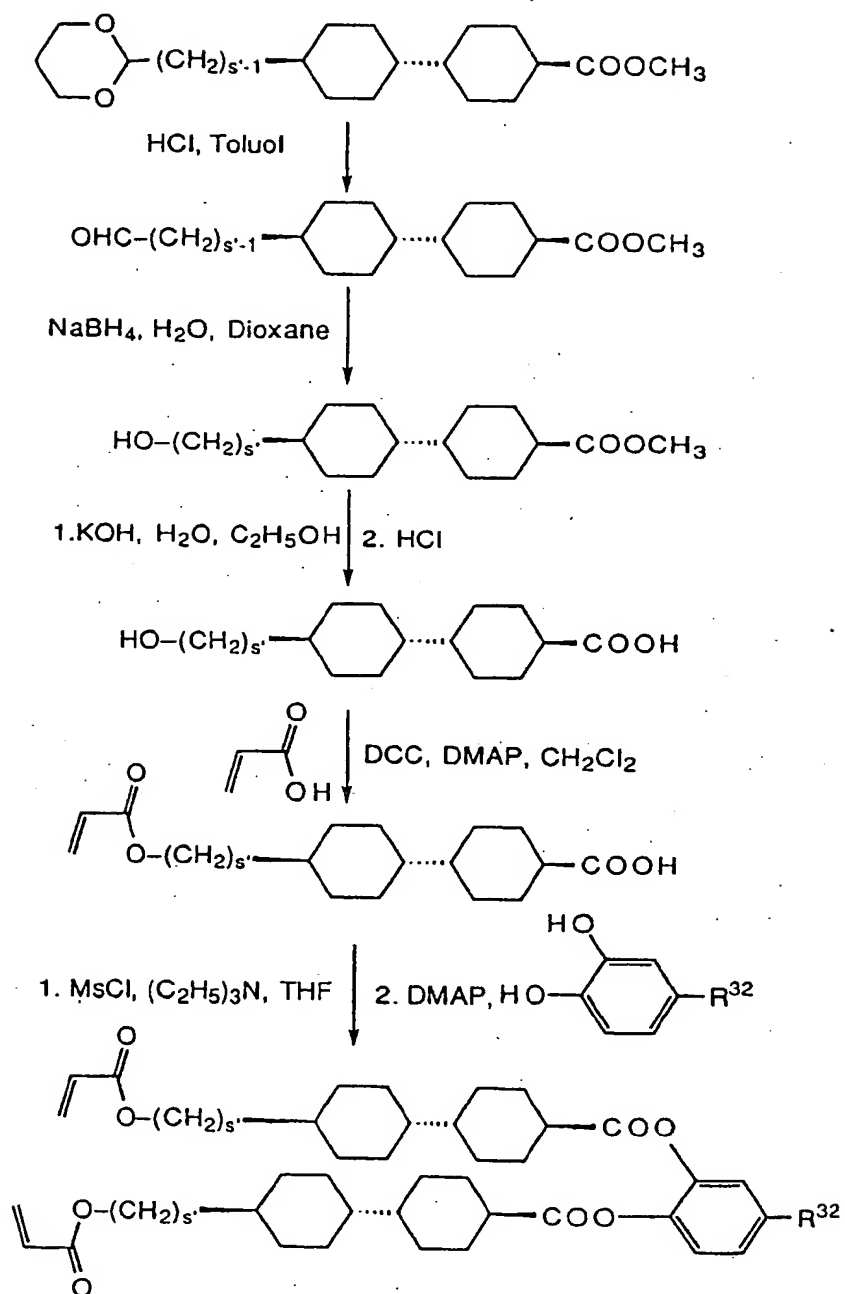
Schema 4



Schema 5



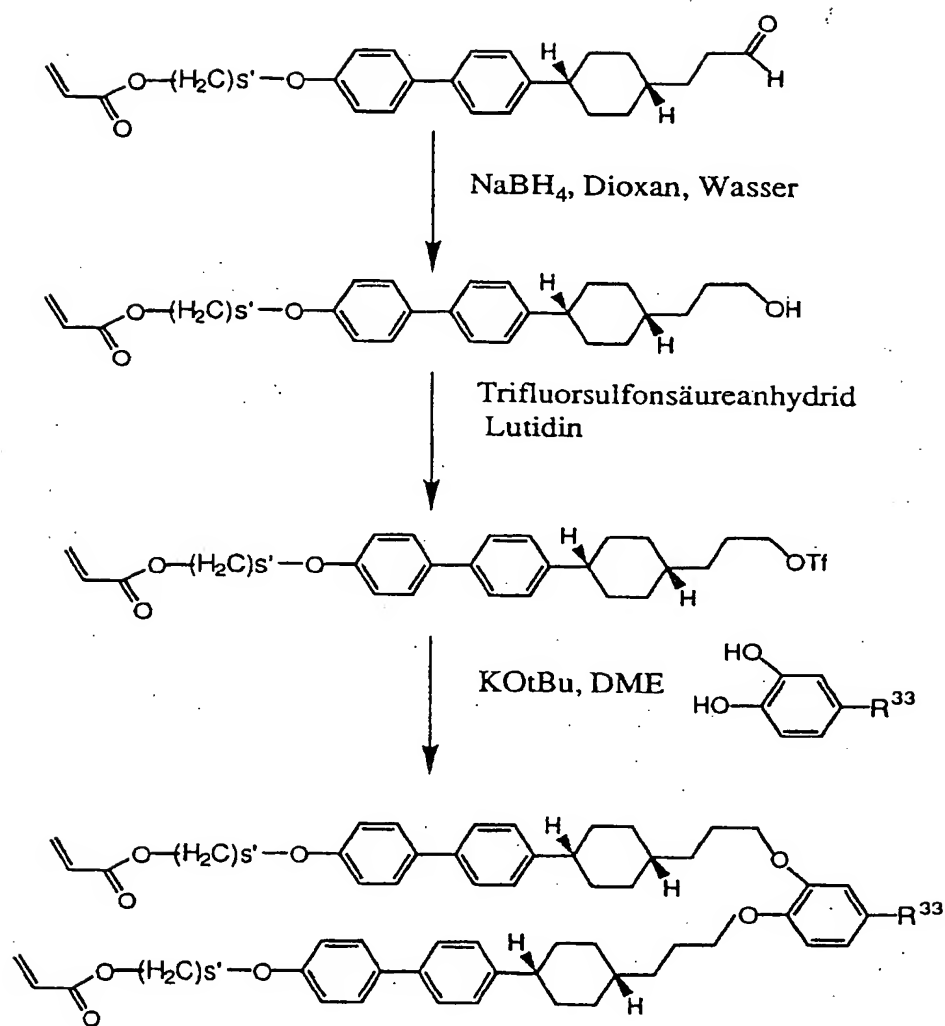
Schema 6



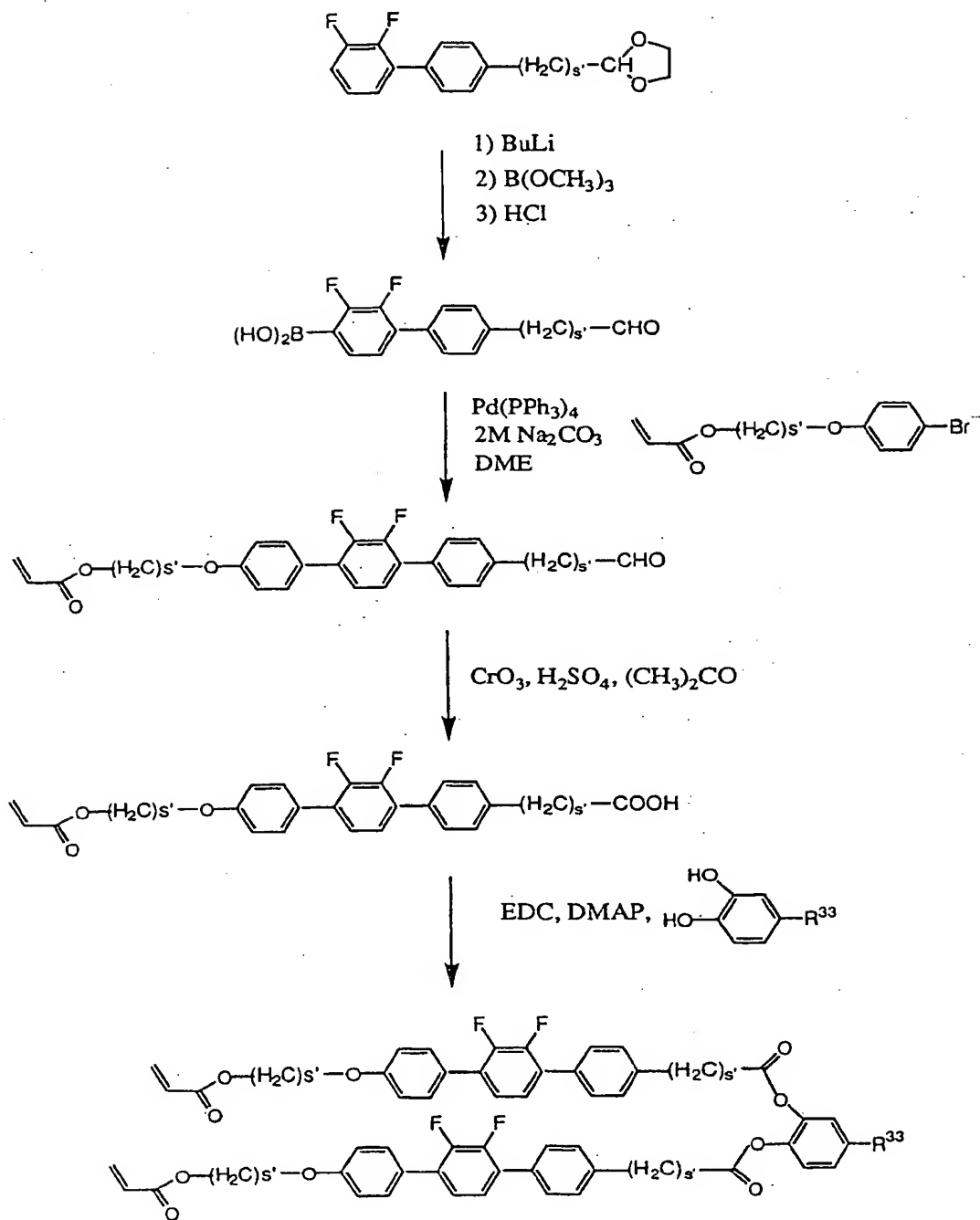
5



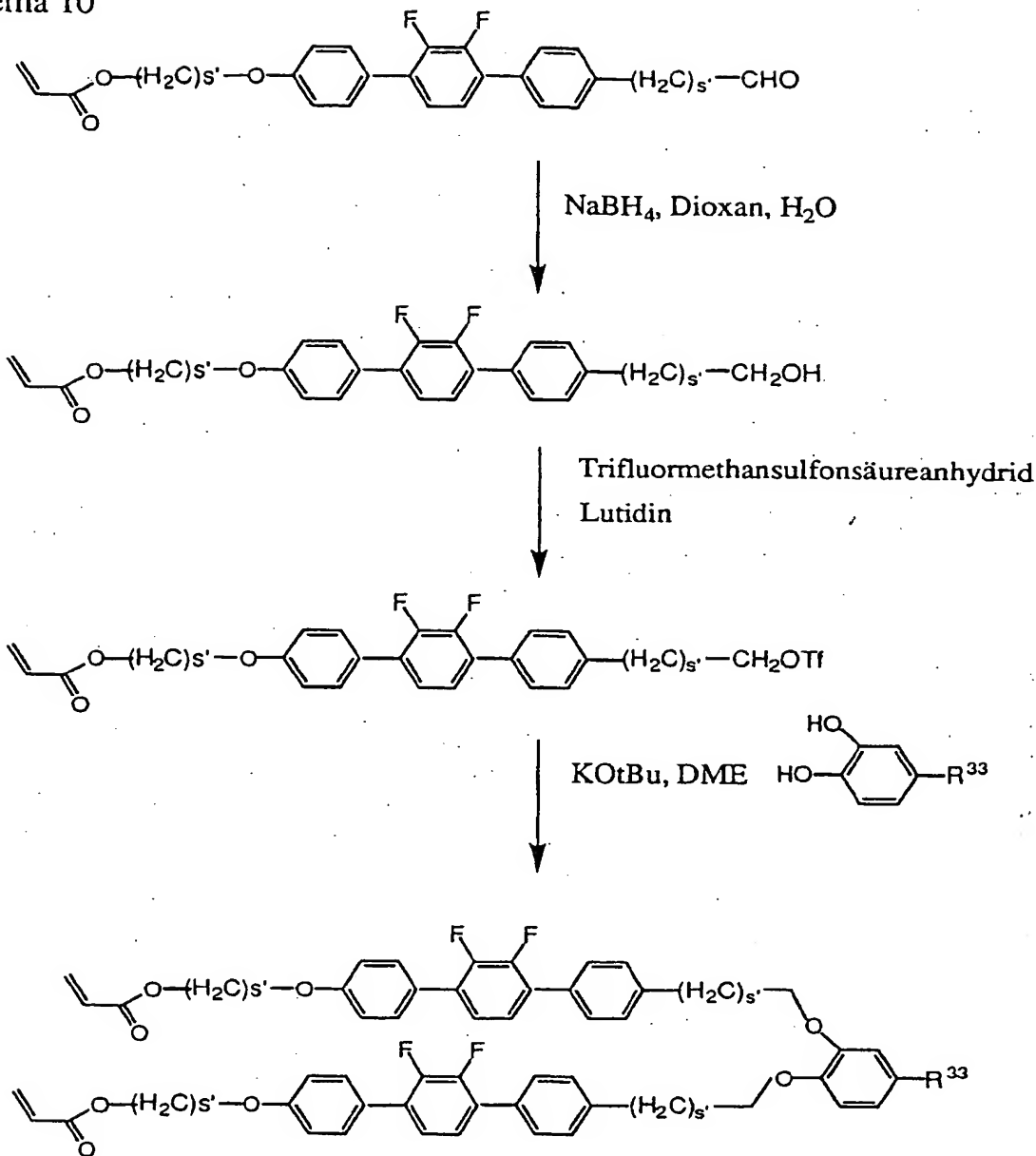
Schema 8



Schema 9



Schema 10



Eine kleine Menge BHT (2,6-Di-tert.-butyl-4-methyl-phenol/"Butyl-hydroxytoluol") wird jeder Stufe beigemischt, um unerwünschtes thermisches Vernetzen zu unterbinden.

Verbindungen der Formel I, worin die vernetzbaren Seitenketten verschieden sind, können durch Monoveresterung von 2-Hydroxyphenolen mit einer (ω -acryloyloxyalkyloxy)-substituierten Carbonsäure hergestellt werden. Anschließend Veresterung mit einer anderen (ω -acryloyloxyalkyloxy)-substituierten Carbonsäure ergibt den asymmetrischen Diester. Die entsprechenden asymmetrischen Diether sind über ein ähnliches zweistufiges Verfahren zugänglich. Die Ausgangsmaterialien sind bekannt und z. T. im Handel erhältlich.

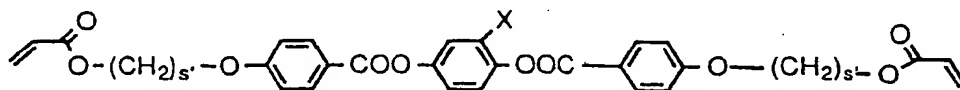
Die Verbindungen der Formeln I können als reine Verbindungen, oder in Form von Gemischen untereinander und/oder mit anderen Flüssigkristallkomponenten verwendet werden.

Die erfindungsgemässen flüssigkristallinen Gemische enthalten mindestens 2 Komponenten, wovon mindestens eine Komponente eine Verbindung der Formel I ist. Eine zweite und gegebenenfalls weitere Komponenten können wei-

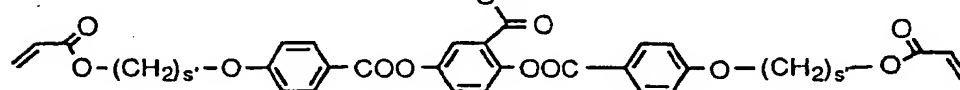
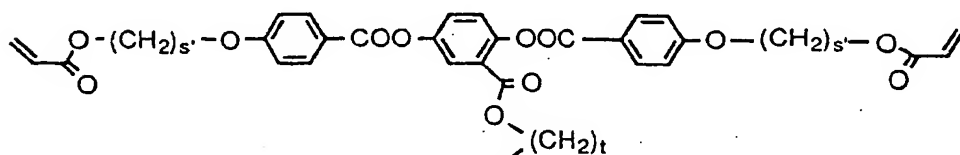
tere Verbindungen der Formel I oder andere, bekannte flüssigkristalline Verbindungen mit einer photovernetzbaren Gruppe sein. Es können auch eine oder mehrere chirale Komponenten im Gemisch enthalten sein.

Aufgrund der guten Löslichkeit der Verbindungen der Formel I und aufgrund ihrer guten Mischbarkeit untereinander kann der Anteil an Verbindungen der Formel I in den erfindungsgemässen Gemischen hoch sein und bis 100 Gew.-% betragen.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemässen Gemische neben einer oder mehreren Verbindungen der Formel I eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der Verbindungen der allgemeinen Formeln



II

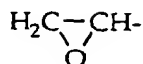


III



55

- t eine ganze Zahl von 2 bis 12 ist;
 Z -OCH₂- oder -OOC-;
 G 1,4-Phenylen oder 2- bzw. 3-Fluor-1,4-phenylen;
 S -(CH₂)₅- oder -(CH₂)₅O-; und
 5 R CH₂=CH-COO-, CH₂=C(CH₃)-COO-, CH₂=CH-O-,



bedeuten.

Die Herstellung der Verbindungen der Formel I sowie flüssigkristalline Gemische enthaltend diese Verbindungen werden durch die folgenden Beispiele weiter veranschaulicht. C bedeutet eine kristalline, S eine smektische, N eine nematische und I die isotrope Phase.

Beispiel 1

Zu einer Lösung von 2,0 g 4-(4-[8-Acryloyloxyoctyloxy]phenylcarbonyloxy)benzoesäure in 40 ml Tetrahydrofuran wurde unter Rühren bei -25°C 0,9 g Triethylamin und dann 0,5 g Methansulfochlorid zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 1 Stunde bei -25°C gerührt, mit 0,28 g 3,4-Dihydroxybenzonitril und 0,05 g 4-(Dimethylamino)pyridin versetzt, über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, auf 100 ml Wasser gegossen und dann dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Filtrat eingeeengt. Chromatographische Reinigung des Rückstandes an Kieselgel mit Cyclohexan/Ethylacetat (Vol. 8:2) und zweimaliges Umkristallisieren der gemäss Dünnschichtchromatographie reinen Fraktionen aus einem Cyclohexan/Ethylacetat Gemisch (Vol. 8:2) ergab 1,2 g 3,4-bis[4-(4-[8-Acryloyloxyoctyloxy]phenylcarbonyloxy)phenylcarbonyloxy]benzonitril; Smp. (C-S_A) 70°C, S_A-N 139°C, Klp. (N-I) 152°C.

Die als Ausgangsmaterial verwendete 4-(4-[8-Acryloyloxyoctyloxy]phenylcarbonyloxy)benzoesäure wurde wie folgt hergestellt:

(a). Zu einer Lösung von 1,9 g 4-Hydroxybenzaldehyd, 5,0 g 4-[8-Acryloyloxyoctyloxy]benzoesäure und 0,1 g 4-(Dimethylamino)pyridin in 100 ml Dichlormethan wurde unter Rühren bei 0°C innert 15 Minuten 3,9 g N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, filtriert, und das Filtrat eingeeengt. Chromatographische Reinigung des Rückstandes an Kieselgel mit Cyclohexan/Ethylacetat (Vol. 8:2) und zweimaliges Umkristallisieren der gemäss Dünnschichtchromatographie reinen Fraktionen aus Ethylacetat ergab 5,5 g 4-(4-[8-Acryloyloxyoctyloxy]phenylcarbonyloxy)benzaldehyd; Smp. 73°C.

(b). Eine Lösung von 5,5 g 4-(4-[8-Acryloyloxyoctyloxy]phenylcarbonyloxy)benzaldehyd in 100 ml Aceton wurde tropfenweise mit 25 ml Jones' Reagenz versetzt. Das Gemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, auf 100 ml Wasser gegossen, dreimal mit je 50 ml Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Filtrat eingeeengt. Der Rückstand wurde aus Ethylacetat umkristallisiert. Dies ergab 3,5 g 4-(4-[8-Acryloyloxyoctyloxy]phenylcarbonyloxy)benzoesäure; Smp. (C-N) 116°C, Klp. (N-I) 240°C (Zersetzung).

In analoger Weise können folgende Verbindungen hergestellt werden:

3,4-bis[4-(4-[3-Acryloyloxypropyloxy]phenylcarbonyloxy)phenylcarbonyloxy]benzonitril;
 3,4-bis[4-(4-[4-Acryloyloxybutyloxy]phenylcarbonyloxy)phenylcarbonyloxy]benzonitril;
 3,4-bis[4-(4-[5-Acryloyloxypropyloxy]phenylcarbonyloxy)phenylcarbonyloxy]benzonitril;
 3,4-bis[4-(4-[6-Acryloyloxyhexyloxy]phenylcarbonyloxy)phenylcarbonyloxy]benzonitril;
 3,4-bis[4-(4-[7-Acryloyloxyheptyloxy]phenylcarbonyloxy)phenylcarbonyloxy]benzonitril;
 3,4-bis[4-(4-[9-Acryloyloxynonyloxy]phenylcarbonyloxy)phenylcarbonyloxy]benzonitril;
 3,4-bis[4-(4-[10-Acryloyloxydecyloxy]phenylcarbonyloxy)phenylcarbonyloxy]benzonitril;
 3,4-bis[4-(4-[11-Acryloyloxyundecyloxy]phenylcarbonyloxy)phenylcarbonyloxy]benzonitril;
 3,4-bis[4-(4-[12-Acryloyloxydodecyloxy]phenylcarbonyloxy)phenylcarbonyloxy]benzonitril;
 1,2-bis[4-(4-[8-Acryloyloxyoctyloxy]phenylcarbonyloxy)phenylcarbonyloxy]benzol; Smp. (C-S_A) 89°C, S_A-N, 105°C, Klp. (N-I) 107°C;

Methyl 3,4-bis[4-(4-[8-Acryloyloxyoctyloxy]phenylcarbonyloxy)phenylcarbonyloxy]benzoesäureester;
 Ethyl 3,4-bis[4-(4-[8-Acryloyloxyoctyloxy]phenylcarbonyloxy)phenylcarbonyloxy]benzoesäureester; Smp. (C- S_A)
 25°C, Klp. (S_A-I) 150°C;
 3,4-bis[4-(4-[8-Acryloyloxyoctyloxy]phenylcarbonyloxy)phenylcarbonyloxy]toluol;
 3,4-bis[4-(4-[8-Acryloyloxyoctyloxy]phenylcarbonyloxy)phenylcarbonyloxy]-1-ethylbenzol;
 3,4-bis[4-(4-[8-Acryloyloxyoctyloxy]phenylcarbonyloxy)phenylcarbonyloxy]-1-propylbenzol.

Beispiel 2

Zu einer Lösung von 0,4 g 3,4-bis[4-(4-[8-Acryloyloxyoctyloxy]phenylcarbonyloxy)benzoesäure in 40 ml Tetrahydrofuran wurde unter Rühren bei -25°C 0,9 g Triethylamin und dann 0,5 g Methansulfochlorid zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 1 Stunde bei -25°C gerührt, dann mit 0,06 g 2-Fluor-4-hydroxybenzonitril und 0,05 g 4-(Dimethylamino)pyridin in 40 ml Tetrahydrofuran versetzt, über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, auf 100 ml Wasser gegossen und dann dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Filtrat eingeeengt. Chromatographische Reinigung des Rückstandes an Kieselgel mit Cyclohexan/Ethylacetat (Vol. 8:2) und zweimaliges Umkristallisieren der gemäss Dünnschichtchromatographie reinen Fraktionen aus Ethylalkohol ergab 1,2 g 3,4-bis[4-(4-[8-Acryloyloxyoctyloxy]phenylcarbonyloxy)phenylcarbonyloxy]-2-fluorbenzonitril; Smp. (C-I) 85°C, Klp. (N-I) 38°C.

Die als Ausgangsmaterial verwendete 3,4-bis[4-(4-[8-Acryloyloxyoctyloxy]phenylcarbonyloxy)benzoesäure wurde wie folgt hergestellt:

(a) Zu einer Lösung von 1,0 g 4-(8-Acryloyloxyoctyloxy)benzoesäure in 40 ml Tetrahydrofuran wurde unter Rühren bei -25°C 0,6 g Triethylamin und dann 0,4 g Methansulfochlorid zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 1 Stunde bei -25°C gerührt, dann mit 0,20 g 4-Hydroxybenzaldehyd und 0,03 g 4-(Dimethylamino)pyridin in 40 ml Tetrahydrofuran versetzt, über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, auf 100 ml Wasser gegossen und dann dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen wurden vereinigt, zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Filtrat eingeeengt. Chromatographische Reinigung des Rückstandes an Kieselgel mit Cyclohexan/Ethylacetat (Vol. 8:2) und zweimaliges Umkristallisieren der gemäss Dünnschichtchromatographie reinen Fraktionen aus einem Cyclohexan/Ethylacetat Gemisch (Vol. 8:2) ergab 0,6 g 3,4-bis[4-(4-[8-Acryloyloxyoctyloxy]phenylcarbonyloxy)benzaldehyd; Smp. (C-I) 56°C.

(b) Eine Lösung von 0,6 g 3,4-bis[4-(4-[8-Acryloyloxyoctyloxy]phenylcarbonyloxy)benzaldehyd in 20 ml Aceton wurde bei 0°C tropfenweise mit 2 ml Jones' Reagenz versetzt. Das Gemisch wurde 1 Stunde bei 0°C und dann über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, auf 100 ml Wasser gegossen und filtriert, das Filtergut mit Wasser gewaschen und dann getrocknet. Dies ergab 0,4 g 3,4-bis[4-(4-[8-Acryloyloxyoctyloxy]phenylcarbonyloxy)benzoesäure.

In analoger Weise können folgende Verbindungen hergestellt werden:

3,4-bis[4-(4-[3-Acryloyloxypropyloxy]phenylcarbonyloxy)phenylcarbonyloxy]-2-fluorbenzonitril;
 3,4-bis[4-(4-[4-Acryloyloxybutyloxy]phenylcarbonyloxy)phenylcarbonyloxy]-2-fluorbenzonitril;
 3,4-bis[4-(4-[5-Acryloyloxypropyloxy]phenylcarbonyloxy)phenylcarbonyloxy]-2-fluorbenzonitril;
 3,4-bis[4-(4-[6-Acryloyloxyhexyloxy]phenylcarbonyloxy)phenylcarbonyloxy]-2-fluorbenzonitril;
 3,4-bis[4-(4-[7-Acryloyloxyheptyloxy]phenylcarbonyloxy)phenylcarbonyloxy]-2-fluorbenzonitril;
 3,4-bis[4-(4-[9-Acryloyloxynonyloxy]phenylcarbonyloxy)phenylcarbonyloxy]-2-fluorbenzonitril;
 3,4-bis[4-(4-[10-Acryloyloxydecyloxy]phenylcarbonyloxy)phenylcarbonyloxy]-2-fluorbenzonitril;
 3,4-bis[4-(4-[11-Acryloyloxyundecyloxy]phenylcarbonyloxy)phenylcarbonyloxy]-2-fluorbenzonitril;
 3,4-bis[4-(4-[12-Acryloyloxydodecyloxy]phenylcarbonyloxy)phenylcarbonyloxy]-2-fluorbenzonitril;
 3,4-bis[4-(4-[6-Acryloyloxyhexyloxy]phenylcarbonyloxy)phenylcarbonyloxy]-1-fluorbenzol;
 3,4-bis[4-(4-[6-Acryloyloxyhexyloxy]phenylcarbonyloxy)phenylcarbonyloxy]-1-chlorbenzol;
 3,4-bis[4-(4-[6-Acryloyloxyhexyloxy]phenylcarbonyloxy)phenylcarbonyloxy]-1-brombenzol;
 3,4-bis[4-(4-[6-Acryloyloxyhexyloxy]phenylcarbonyloxy)phenylcarbonyloxy]-1, 2-difluorbenzol;
 3,4-bis[4-(4-[6-Acryloyloxyhexyloxy]phenylcarbonyloxy)phenylcarbonyloxy]-1, 2-dichlorbenzol;
 3,4-bis[4-(4-[6-Acryloyloxyhexyloxy]phenylcarbonyloxy)phenylcarbonyloxy]-1, 2-dicyanobenzol;
 3,4-bis[4-(4-[6-Acryloyloxyhexyloxy]phenylcarbonyloxy)phenylcarbonyloxy]-1-chlor- 2-fluorbenzol.

Beispiel 3

Zu einer Lösung von 2,0 g 4-(8-Acryloyloxyoctyloxy)biphenyl-4'-carbonsäure in 40 ml Tetrahydrofuran wird unter Rühren bei -25°C 0,9 g Triethylamin und dann 0,5 g Methansulfochlorid zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 1

Stunde bei -25°C gerührt, dann mit 0,25 g 3,4-Dihydroxy-benzonitril und 0,05 g 4-(Dimethylamino)pyridin versetzt, über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, auf 100 ml Wasser gegossen und dann dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Filtrat eingeeengt. Chromatographische Reinigung des Rückstandes an Kieselgel mit Cyclohexan/Ethylacetat (Vol. 8:2) und zweimaliges Umkristallisieren der gemäss Dünnschichtchromatographie reinen Fraktionen aus einem Cyclohexan/Ethylacetat Gemisch (Vol. 8:2) ergibt 1,0 g 3,4-bis[4-(8-Acryloyloxyoctyloxy)biphenyl-4'-carbonyloxy]benzonitril.

Die als Ausgangsmaterial verwendete 4-(8-Acryloyloxyoctyloxy)biphenyl-4'-carbonsäure wird wie folgt hergestellt:

(a). Eine Lösung von 5,0 g 4'-Hydroxybiphenyl-4-carbonsäurenitril und 5,1 g 8-Chlor-1-octanol in 100 ml Ethylmethylketon wird mit 14,1 g fein pulverisiertem Kaliumcarbonat versetzt und das Gemisch über Nacht unter leichtem Rückfluss erwärmt. Die Suspension wird genutscht und das Filtrat im Vakuum eingeeengt. Chromatographie des Rückstands an Kieselgel mit Hexan/Ethylacetat (Vol. 1:1) ergibt 4,9 g 4'-(8-Hydroxyoctyloxy)biphenyl-4-carbonsäurenitril.

(b). Einer Lösung von 4,9 g 4-Cyano-4'-(8-hydroxyoctyloxy)biphenyl in 25 ml Toluol wird bei 0°C 50 ml einer 1, 2 M Lösung von Diisobutylaluminiumhydrid in Toluol versetzt und das Gemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wird auf 100 ml 1,0 N Schwefelsäure gegossen und zweimal mit je 50 ml Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen werden mit 50 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Chromatographie des Rückstandes an Kieselgel mit Hexan/Ethylacetat (Vol. 8:2) und Umkristallisation der gemäss Dünnschichtchromatographie reinen Fraktionen aus Ethylalkohol ergibt 3,8 g 4-Formyl-4'-(8-hydroxyoctyloxy)biphenyl.

(c). Zu einer Lösung von 3,8 g 4-Formyl-4'-(8-hydroxyoctyloxy)biphenyl, 0,9 g Acrylsäure und 0,05 g 4-(Dimethylamino)pyridin in 25 ml Dichlormethan wird unter Rühren innert 5 Minuten 2,9 g N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid gegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht weiter gerührt, filtriert und dann eingeeengt. Chromatographie des Rückstandes an Kieselgel mit Hexan/Ethylacetat (Vol. 8:2) und Umkristallisation der gemäss Dünnschichtchromatographie reinen Fraktionen aus Ethylalkohol ergibt 2,5 g 4-Formyl-4'-(8-acryloyloxyoctyloxy)biphenyl.

(d). Eine Lösung von 2,5 g 4-Formyl-4'-(8-acryloyloxyoctyloxy)biphenyl in 100 ml Aceton wird tropfenweise mit 10 ml Jones' Reagenz versetzt. Das Gemisch wird 1 Stunde bei Raumtemperatur und dann über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, auf 100 ml Wasser gegossen und dann dreimal mit je 50 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Filtrat eingeeengt. Der Rückstand wird aus Ethylacetat umkristallisiert. Dies ergibt 1,6 g 4-(8-Acryloyloxyoctyloxy)biphenyl-4'-carbonsäure.

In analoger Weise können folgende Verbindungen hergestellt werden:

3,4-bis[4-(3-Acryloyloxypropyloxy)biphenyl-4'-carbonyloxy]benzonitril;
 3,4-bis[4-(4-Acryloyloxybutyloxy)biphenyl-4'-carbonyloxy]benzonitril;
 3,4-bis[4-(5-Acryloyloxypropyloxy)biphenyl-4'-carbonyloxy]benzonitril;
 3,4-bis[4-(6-Acryloyloxyhexyloxy)biphenyl-4'-carbonyloxy]benzonitril;
 3,4-bis[4-(7-Acryloyloxyheptyloxy)biphenyl-4'-carbonyloxy]benzonitril;
 3,4-bis[4-(9-Acryloyloxynonyloxy)biphenyl-4'-carbonyloxy]benzonitril;
 3,4-bis[4-(10-Acryloyloxydecyloxy)biphenyl-4'-carbonyloxy]benzonitril;
 3,4-bis[4-(11-Acryloyloxyundecyloxy)biphenyl-4'-carbonyloxy]benzonitril;
 3,4-bis[4-(12-Acryloyloxydodecyloxy)biphenyl-4'-carbonyloxy]benzonitril;
 Methyl 3,4-bis[4-(8-acryloyloxyoctyloxy)biphenyl-4'-carbonyloxy]benzoessäureester;
 Ethyl 3,4-bis[4-(8-acryloyloxyoctyloxy)biphenyl-4'-carbonyloxy]benzoessäureester;
 Propyl 3,4-bis[4-(8-acryloyloxyoctyloxy)biphenyl-4'-carbonyloxy]benzoessäureester;
 3,4-bis[4-(8-Acryloyloxyoctyloxy)biphenyl-4'-carbonyloxy]toluol;
 3,4-bis[4-(8-Acryloyloxyoctyloxy)biphenyl-4'-carbonyloxy]-1-ethylbenzol;
 3,4-bis[4-(8-Acryloyloxyoctyloxy)biphenyl-4'-carbonyloxy]-1-propylbenzol;

Beispiel 4

Zu einer Lösung von 2,0 g 4-(5-[8-Acryloyloxyoctyloxy]pyrimidin-2-yl)benzoessäure in 40 ml Tetrahydrofuran wird unter Rühren bei -25°C 0,9 g Triethylamin und dann 0,5 g Methansulfochlorid zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 1 Stunde bei -25°C gerührt, dann mit 0,28 g 3,4-Dihydroxybenzonitril und 0,05 g 4-(Dimethylamino)pyridin versetzt,

über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, auf 100 ml Wasser gegossen und dann dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Filtrat eingengt. Chromatographische Reinigung des Rückstandes an Kieselgel mit Cyclohexan/Ethylacetat (Vol. 8:2) und zweimaliges Umkristallisieren der gemäss Dünnschichtchromatographie reinen Fraktionen aus einem Cyclohexan/Ethylacetat Gemisch (Vol. 8:2) ergibt 1,1 g 3,4-bis[4-(5-[8-Acryloyloxyoctyloxy]pyrimidin-2-yl)phenylcarbonyloxy]benzonitril.

Die als Ausgangsmaterial verwendete 4-(5-[8-Acryloyloxyoctyloxy]pyrimidin-2-yl)benzoesäure wird wie folgt hergestellt:

(a). Ein Gemisch aus 10,0 g 4-(5-Benzoyloxy)pyrimidin-2-yl)benzaldehyd, 0,2 g Natriumcarbonat und 250 ml Ethylacetat wird mit 1,0 g Palladium auf Aktivkohle (10%) versetzt, und bei Normaldruck und Raumtemperatur bis zum Stillstand der Wasserstoffaufnahme hydriert. Das anorganische Material wird über Sillit abfiltriert und das Filtrat eingengt. Umkristallisation des Rohproduktes aus Hexan ergibt 6,1 g reinen 4-(5-Hydroxypyrimidin-2-yl)benzaldehyd.

(b). Eine Lösung von 6,1 g 4-(5-Hydroxypyrimidin-2-yl)benzaldehyd und 6,0 g 8-Chlor-1-octanol in 100 ml Ethylmethylketon wird mit 16,9 g fein pulverisiertem Kaliumcarbonat versetzt und das Gemisch über Nacht unter leichtem Rückfluss erwärmt. Die Suspension wird genutscht und das Filtrat im Vakuum eingengt. Chromatographie des Rückstands an Kieselgel mit Hexan/Ethylacetat (Vol. 1:1) ergibt 5,5 g 4-(5-[8-Hydroxyoctyloxy]pyrimidin-2-yl)benzaldehyd.

(c). Zu einer Lösung von 5,5 g 4-(5-[8-Hydroxyoctyloxy]pyrimidin-2-yl)benzaldehyd, 1,2 g Acrylsäure und 0,2 g 4-(Dimethylamino)pyridin in 25 ml Dichlormethan wird unter Rühren innert 5 Minuten 4,2 g N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid gegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht gerührt, filtriert und das Filtrat eingengt. Chromatographie des Rückstandes an Kieselgel mit Hexan/Ethylacetat (Vol. 8:2) und Umkristallisation der gemäss Dünnschichtchromatographie reinen Fraktionen aus Ethylalkohol ergibt 4,8 g 4-(5-[8-Acryloyloxyoctyloxy]pyrimidin-2-yl)benzaldehyd.

(d). Eine Lösung von 3,2 g 4-(5-[8-Acryloyloxyoctyloxy]pyrimidin-2-yl)benzaldehyd in 100 ml Aceton wird tropfenweise mit 20 ml Jones' Reagenz versetzt. Das Gemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, auf 100 ml Wasser gegossen und dann dreimal mit je 50 ml Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und das Filtrat eingengt. Der Rückstand wird aus Ethylacetat umkristallisiert. Dies ergibt 2,0 g 4-(5-[8-Acryloyloxyoctyloxy]pyrimidin-2-yl)benzoesäure.

In analoger Weise können folgende Verbindungen hergestellt werden:

3,4-bis[4-(5-[3-Acryloyloxypropyloxy]pyrimidin-2-yl)phenylcarbonyloxy]benzonitril;
 3,4-bis[4-(5-[4-Acryloyloxybutyloxy]pyrimidin-2-yl)phenylcarbonyloxy]benzonitril;
 3,4-bis[4-(5-[5-Acryloyloxypentyloxy]pyrimidin-2-yl)phenylcarbonyloxy]benzonitril;
 3,4-bis[4-(5-[6-Acryloyloxyhexyloxy]pyrimidin-2-yl)phenylcarbonyloxy]benzonitril;
 3,4-bis[4-(5-[7-Acryloyloxyheptyloxy]pyrimidin-2-yl)phenylcarbonyloxy]benzonitril;
 3,4-bis[4-(5-[9-Acryloyloxyonyloxy]pyrimidin-2-yl)phenylcarbonyloxy]benzonitril;
 3,4-bis[4-(5-[10-Acryloyloxydecyloxy]pyrimidin-2-yl)phenylcarbonyloxy]benzonitril;
 3,4-bis[4-(5-[11-Acryloyloxyundecyloxy]pyrimidin-2-yl)phenylcarbonyloxy]benzonitril;
 3,4-bis[4-(5-[12-Acryloyloxydodecyloxy]pyrimidin-2-yl)phenylcarbonyloxy]benzonitril;
 Methyl 3,4-bis[4-(5-[8-acryloyloxyoctyloxy]pyrimidin-2-yl)phenylcarbonyloxy]benzoesäureester;
 Ethyl 3,4-bis[4-(5-[8-acryloyloxyoctyloxy]pyrimidin-2-yl)phenylcarbonyloxy]benzoesäureester;
 Propyl 3,4-bis[4-(5-[8-acryloyloxyoctyloxy]pyrimidin-2-yl)phenylcarbonyloxy]benzoesäureester;
 3,4-bis[4-(5-[12-Acryloyloxydodecyloxy]pyrimidin-2-yl)phenylcarbonyloxy]toluol;
 3,4-bis[4-(5-[12-Acryloyloxydodecyloxy]pyrimidin-2-yl)phenylcarbonyloxy]-1-ethylbenzol;
 3,4-bis[4-(5-[12-Acryloyloxydodecyloxy]pyrimidin-2-yl)phenylcarbonyloxy]-1-propylbenzol;
 3,4-bis[2-(4-[3-Acryloyloxypropyloxy]phenyl)pyridin-5-ylcarbonyloxy]benzonitril;
 3,4-bis[2-(4-[4-Acryloyloxybutyloxy]phenyl)pyridin-5-ylcarbonyloxy]benzonitril;
 3,4-bis[2-(4-[5-Acryloyloxypentyloxy]phenyl)pyridin-5-ylcarbonyloxy]benzonitril;
 3,4-bis[2-(4-[6-Acryloyloxyhexyloxy]phenyl)pyridin-5-ylcarbonyloxy]benzonitril;
 3,4-bis[2-(4-[7-Acryloyloxyheptyloxy]phenyl)pyridin-5-ylcarbonyloxy]benzonitril;
 3,4-bis[2-(4-[8-Acryloyloxyoctyloxy]phenyl)pyridin-5-ylcarbonyloxy]benzonitril;
 3,4-bis[2-(4-[9-Acryloyloxyonyloxy]phenyl)pyridin-5-ylcarbonyloxy]benzonitril;

3,4-bis[2-(4-[10-Acryloyloxydecyloxy]phenyl)pyridin-5-ylcarbonyloxy]benzonitril;
 3,4-bis[2-(4-[11-Acryloyloxyundecyloxy]phenyl)pyridin-5-ylcarbonyloxy]benzonitril;
 3,4-bis[2-(4-[12-Acryloyloxydodecyloxy]phenyl)pyridin-5-ylcarbonyloxy]benzonitril;
 Methyl 3,4-bis[2-(4-[3-acryloyloxypropyloxy]phenyl)pyridin-5-ylcarbonyloxy]benzoesäureester;
 5 Ethyl 3,4-bis[2-(4-[3-acryloyloxypropyloxy]phenyl)pyridin-5-ylcarbonyloxy]benzoesäureester;
 Propyl 3,4-bis[2-(4-[3-acryloyloxypropyloxy]phenyl)pyridin-5-ylcarbonyloxy]benzoesäureester;
 3,4-bis[2-(4-[3-Acryloyloxypropyloxy]phenyl)pyridin-5-ylcarbonyloxy]toluol;
 3,4-bis[2-(4-[3-Acryloyloxypropyloxy]phenyl)pyridin-5-ylcarbonyloxy]-1-ethylbenzol;
 3,4-bis[2-(4-[3-Acryloyloxypropyloxy]phenyl)pyridin-5-ylcarbonyloxy]-1-propylbenzol.

Beispiel 5

Eine Lösung aus 1,1 g 4-(5-[8-Acryloyloxyoctyloxy]pyrimidin-2-yl)benzylalkohol, 0,2 g 3, 4-Dihydroxybenzonitril, 0,5 g Azodicarbonsäurediethylester, 0,7 g Triphenylphosphin und 50 ml Tetrahydrofuran wird über Nacht gerührt und dann
 15 eingeeengt. Der Rückstand wird mit 50 ml heissem Hexan aufgeschlämmt und filtriert. Das Filtrat wird eingeeengt. Chromatographische Reinigung des Rückstandes an Kieselgel mit Cyclohexan/Ethylacetat (Vol. 8:2) und zweimaliges Umkristallisieren der gemäss Dünnschichtchromatographie reinen Fraktionen aus einem Cyclohexan/Ethylacetat Gemisch (Vol. 8:2) ergibt 1,2 g 3,4-bis([4-(5-[8-Acryloyloxyoctyloxy]pyrimidin-2-yl)phenyl]methoxy)benzonitril.

Das als Ausgangsmaterial verwendete 4-(5-[8-Acryloyloxyoctyloxy]-pyrimidin-2-yl)benzylalkohol wird wie folgt hergestellt:

(a). Ein Gemisch von 0,3 g Natriumborhydrid und 30 ml Wasser wird tropfenweise bei 0°C mit einer Lösung von 1,6 g 4-(5-[8-Acryloyloxyoctyloxy]pyrimidin-2-yl)benzaldehyd in 100 ml Dioxan versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 60
 25 Minuten bei 0°C und dann 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, auf 100 ml Dichlormethan gegossen und zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen. Die wässrigen Phasen werden vereinigt, zweimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, die Suspension filtriert und das Filtrat eingeeengt. Dies ergibt 1,1 g 4-(5-[8-Acryloyloxyoctyloxy]pyrimidin-2-yl)benzylalkohol.

In analoger Weise können folgende Verbindungen hergestellt werden:

3,4-bis([4-(5-[3-Acryloyloxypropyloxy]pyrimidin-2-yl)phenyl]methoxy)benzonitril;
 3,4-bis([4-(5-[4-Acryloyloxybutoxy]pyrimidin-2-yl)phenyl]methoxy)benzonitril;
 3,4-bis([4-(5-[5-Acryloyloxypropyloxy]pyrimidin-2-yl)phenyl]methoxy)benzonitril;
 35 3,4-bis([4-(5-[6-Acryloyloxyhexyloxy]pyrimidin-2-yl)phenyl]methoxy)benzonitril;
 3,4-bis([4-(5-[7-Acryloyloxyheptyloxy]pyrimidin-2-yl)phenyl]methoxy)benzonitril;
 3,4-bis([4-(5-[8-Acryloyloxyoctyloxy]pyrimidin-2-yl)phenyl]methoxy)benzonitril;
 3,4-bis([4-(5-[9-Acryloyloxynonyloxy]pyrimidin-2-yl)phenyl]methoxy)benzonitril;
 3,4-bis([4-(5-[10-Acryloyloxydecyloxy]pyrimidin-2-yl)phenyl]methoxy)benzonitril;
 40 3,4-bis([4-(5-[11-Acryloyloxyundecyloxy]pyrimidin-2-yl)phenyl]methoxy)benzonitril;
 3,4-bis([4-(5-[12-Acryloyloxydodecyloxy]pyrimidin-2-yl)phenyl]methoxy)benzonitril;
 Methyl 3,4-bis([4-(5-[12-acryloyloxydodecyloxy]pyrimidin-2-yl)phenyl]methoxy)benzoesäureester;
 Ethyl 3,4-bis([4-(5-[12-acryloyloxydodecyloxy]pyrimidin-2-yl)phenyl]methoxy)benzoesäureester;
 Propyl 3,4-bis([4-(5-[12-acryloyloxydodecyloxy]pyrimidin-2-yl)phenyl]methoxy)benzoesäureester;
 45 3,4-bis([4-(5-[12-Acryloyloxydodecyloxy]pyrimidin-2-yl)phenyl]methoxy)toluol;
 3,4-bis([4-(5-[12-Acryloyloxydodecyloxy]pyrimidin-2-yl)phenyl]methoxy)-1-ethylbenzol;
 3,4-bis([4-(5-[12-Acryloyloxydodecyloxy]pyrimidin-2-yl)phenyl]methoxy)-1-propylbenzol;
 3,4-bis([4-(5-[8-Acryloyloxyoctyloxy]pyridin-2-yl)phenyl]methoxy)benzonitril;
 3,4-bis([2-(4-[3-Acryloyloxypropyloxy]phenyl)pyridin-5-yl]methoxy)benzonitril;
 50 3,4-bis([2-(4-[4-Acryloyloxybutoxy]phenyl)pyridin-5-yl]methoxy)benzonitril;
 3,4-bis([2-(4-[5-Acryloyloxypropyloxy]phenyl)pyridin-5-yl]methoxy)benzonitril;
 3,4-bis([2-(4-[6-Acryloyloxyhexyloxy]phenyl)pyridin-5-yl]methoxy)benzonitril;
 3,4-bis([2-(4-[7-Acryloyloxyheptyloxy]phenyl)pyridin-5-yl]methoxy)benzonitril;
 3,4-bis([2-(4-[8-Acryloyloxyoctyloxy]phenyl)pyridin-5-yl]methoxy)benzonitril;
 55 3,4-bis([2-(4-[9-Acryloyloxynonyloxy]phenyl)pyridin-5-yl]methoxy)benzonitril;
 3,4-bis([2-(4-[10-Acryloyloxydecyloxy]phenyl)pyridin-5-yl]methoxy)benzonitril;
 3,4-bis([2-(4-[11-Acryloyloxyundecyloxy]phenyl)pyridin-5-yl]methoxy)benzonitril;
 3,4-bis([2-(4-[12-Acryloyloxydodecyloxy]phenyl)pyridin-5-yl]methoxy)benzonitril;
 Methyl 3,4-bis([2-(4-[8-acryloyloxyoctyloxy]phenyl)pyridin-5-yl]methoxy)benzoesäureester;

Ethyl 3,4-bis([2-(4-[8-acryloyloxyoctyloxy]phenyl)pyridin-5-yl]methoxy)benzoesäureester;
 Propyl 3,4-bis([2-(4-[8-acryloyloxyoctyloxy]phenyl)pyridin-5-yl]methoxy)benzoesäureester;
 3,4-bis([2-(4-[8-Acryloyloxyoctyloxy]phenyl)pyridin-5-yl]methoxy)toluol;
 3,4-bis([2-(4-[8-Acryloyloxyoctyloxy]phenyl)pyridin-5-yl]methoxy)-1-ethylbenzol;
 3,4-bis([2-(4-[8-Acryloyloxyoctyloxy]phenyl)pyridin-5-yl]methoxy)-1-propylbenzol;
 3,4-bis[4-(3-Acryloyloxypropyloxy)biphenyl-4'-methoxy]benzonitril;
 3,4-bis[4-(4-Acryloyloxybutyloxy)biphenyl-4'-methoxy]benzonitril;
 3,4-bis[4-(5-Acryloyloxypropyloxy)biphenyl-4'-methoxy]benzonitril;
 3,4-bis[4-(6-Acryloyloxyhexyloxy)biphenyl-4'-methoxy]benzonitril;
 3,4-bis[4-(7-Acryloyloxyheptyloxy)biphenyl-4'-methoxy]benzonitril;
 3,4-bis[4-(8-Acryloyloxyoctyloxy)biphenyl-4'-methoxy]benzonitril;
 3,4-bis[4-(9-Acryloyloxynonyloxy)biphenyl-4'-methoxy]benzonitril;
 3,4-bis[4-(10-Acryloyloxydecyloxy)biphenyl-4'-methoxy]benzonitril;
 3,4-bis[4-(11-Acryloyloxyundecyloxy)biphenyl-4'-methoxy]benzonitril;
 3,4-bis[4-(12-Acryloyloxydodecyloxy)biphenyl-4'-methoxy]benzonitril;
 Methyl 3,4-bis[4-(8-acryloyloxyoctyloxy)biphenyl-4'-methoxy]benzoesäureester;
 Ethyl 3,4-bis[4-(8-acryloyloxyoctyloxy)biphenyl-4'-methoxy]benzoesäureester;
 Propyl 3,4-bis[4-(8-acryloyloxyoctyloxy)biphenyl-4'-methoxy]benzoesäureester;
 3,4-bis[4-(8-Acryloyloxyoctyloxy)biphenyl-4'-methoxy]toluol;
 3,4-bis[4-(8-Acryloyloxyoctyloxy)biphenyl-4'-methoxy]-1-ethylbenzol;
 3,4-bis[4-(8-Acryloyloxyoctyloxy)biphenyl-4'-methoxy]-1-propylbenzol;

Beispiel 6

Zu einer Lösung von 2,0 g trans-4-(trans-4-[3-Acryloyloxypropyl]cyclohexyl)cyclohexancarbonsäure und 40 ml Tetrahydrofuran wird unter Rühren bei -25°C 0,9 g Triethylamin und dann 0,5 g Methansulfochlorid zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 1 Stunde bei -25°C gerührt, dann mit 0,28 g 3,4-Dihydroxybenzonitril und 0,05 g 4-(Dimethylamino)pyridin versetzt, über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, auf 100 ml Wasser gegossen und dann dreimal mit je 50 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und anschliessend eingeeengt. Chromatographische Reinigung des Rückstandes an Kieselgel mit Cyclohexan/Ethylacetat (Vol. 8:2) und zweimaliges Umkristallisieren der gemäss Dünnschichtchromatographie reinen Fraktionen aus einem Cyclohexan/Ethylacetat Gemisch (Vol. 8:2) ergibt 1,1 g 3,4-bis[trans-4-(trans-4-[3-Acryloyloxypropyl]cyclohexyl)cyclohexancarbonyloxy]benzonitril.

Die als Ausgangsmaterial verwendete trans-4-(trans-4-[3-Acryloyloxypropyl]cyclohexyl)cyclohexancarbonsäure wird wie folgt hergestellt:

(a). Eine Lösung von 0,3 ml 35-%iger Salzsäure und 10,0 g Methyl trans-4-(trans-4-[2-(1,3-dioxan-2-yl)ethyl]cyclohexyl)cyclohexancarbonsäureester in 100 ml Toluol wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, auf 100 ml Wasser gegossen. Die organische Phase wird abgetrennt, zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, die Suspension filtriert und das Filtrat eingeeengt. Dies ergibt 7,4 g trans-4-(trans-4-[2-Formylethyl]cyclohexyl)cyclohexancarbonsäuremethyl ester.

(b). Ein Gemisch von 1,4 g Natriumborhydrid und 140 ml Wasser wird tropfenweise bei 0°C mit einer Lösung von 7,4 g trans-4-(trans-4-[2-Formylethyl]cyclohexyl)cyclohexancarbonsäuremethyl ester in 100 ml Dioxan versetzt. Das Reaktionsgemisch wird 60 Minuten bei 0°C und dann 10 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, auf 100 ml Dichlormethan gegossen und zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen. Die wässrigen Phasen werden vereinigt, zweimal mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, die Suspension filtriert und das Filtrat eingeeengt. Dies ergibt 6,3 g trans-4-(trans-4-[3-Hydroxypropyl]cyclohexyl)cyclohexancarbonsäuremethylester.

(c). Eine Lösung von 2,0 g Kaliumhydroxid, 20 ml Wasser und 6,3 g trans-4-(trans-4-[3-Hydroxypropyl]cyclohexyl)cyclohexancarbonsäuremethylester in 100 ml Ethylalkohol wird 2 Stunden bei unter leichtem Reflux erwärmt, auf 100 ml Wasser gegossen und 25-%iger Salzsäure angesäuert. Der Niederschlag wird abfiltriert, portionenweise mit Wasser gewaschen und getrocknet. Dies ergibt 5,2 g trans-4-(trans-4-[3-Hydroxypropyl]cyclohexyl)cyclohexancarbonsäure.

(d). Zu einer Lösung von 5,2 g trans-4-(trans-4-[3-Hydroxypropyl]cyclohexyl)cyclohexancarbonsäure, 1,2 g Acrylsäure und 0,2 g 4-(Dimethylamino)pyridin in 25 ml Dichlormethan wird unter Rühren innert 5 Minuten 4,2 g N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid gegeben. Das Reaktionsgemisch wird über Nacht weiter gerührt, filtriert und dann einge-

engt. Chromatographie des Rückstandes an Kieselgel mit Hexan/Ethylacetat (Vol. 8:2) und Umkristallisation der gemäss Dünnschichtchromatographie reinen Fraktionen aus Ethylalkohol ergibt 4,2 g trans-4-(trans-4-[3-Acryloyloxypropyl]cyclohexyl)cyclohexancarbonsäure

In analoger Weise können folgende Verbindungen hergestellt werden:

3,4-bis[trans-4-(trans-4-[3-Acryloyloxypropyl]cyclohexyl)cyclohexancarbonyloxy]-2-fluorbenzonitril;
 3,4-bis[trans-4-(trans-4-[3-Acryloyloxypropyl]cyclohexyl)cyclohexancarbonyloxy]-1-fluorbenzol;
 3,4-bis[trans-4-(trans-4-[3-Acryloyloxypropyl]cyclohexyl)cyclohexancarbonyloxy]-1-chlorbenzol;
 3,4-bis[trans-4-(trans-4-[3-Acryloyloxypropyl]cyclohexyl)cyclohexancarbonyloxy]-1-brombenzol;
 3,4-bis[trans-4-(trans-4-[3-Acryloyloxypropyl]cyclohexyl)cyclohexancarbonyloxy]toluol;
 3,4-bis[trans-4-(trans-4-[3-Acryloyloxypropyl]cyclohexyl)cyclohexancarbonyloxy]-1-ethylbenzol;
 3,4-bis[trans-4-(trans-4-[3-Acryloyloxypropyl]cyclohexyl)cyclohexancarbonyloxy]-1-propylbenzol;
 Methyl 3,4-bis[trans-4-(trans-4-[3-acryloyloxypropyl]cyclohexyl)cyclohexancarbonyloxy]benzoesäureester;
 Ethyl 3,4-bis[trans-4-(trans-4-[3-acryloyloxypropyl]cyclohexyl)cyclohexancarbonyloxy]benzoesäureester;
 Propyl 3,4-bis[trans-4-(trans-4-[3-acryloyloxypropyl]cyclohexyl)cyclohexancarbonyloxy]benzoesäureester;
 3,4-bis[trans-4-(2-[trans-4-(3-Acryloyloxypropyl)cyclohexyl]ethyl)cyclohexancarbonyloxy]benzonitril;
 Methyl 3,4-bis[trans-4-(2-[trans-4-(3-acryloyloxypropyl)cyclohexyl]ethyl)cyclohexancarbonyloxy]benzoesäureester;
 Ethyl 3,4-bis[trans-4-(2-[trans-4-(3-acryloyloxypropyl)cyclohexyl]ethyl)cyclohexancarbonyloxy]benzoesäureester;
 3,4-bis[4-(trans-4-[3-acryloyloxypropyl]cyclohexyl)phenylcarbonyloxy]benzonitril;
 3,4-bis[4-(trans-4-[3-Acryloyloxypropyl]cyclohexyl)phenylcarbonyloxy]-2-fluorbenzonitril;
 3,4-bis[4-(trans-4-[3-Acryloyloxypropyl]cyclohexyl)phenylcarbonyloxy]-1-fluorbenzol;
 3,4-bis[4-(trans-4-[3-Acryloyloxypropyl]cyclohexyl)phenylcarbonyloxy]-1-chlorbenzol;
 3,4-bis[4-(trans-4-[3-Acryloyloxypropyl]cyclohexyl)phenylcarbonyloxy]-1-brombenzol;
 3,4-bis[4-(trans-4-[3-Acryloyloxypropyl]cyclohexyl)phenylcarbonyloxy]toluol;
 3,4-bis[4-(trans-4-[3-Acryloyloxypropyl]cyclohexyl)phenylcarbonyloxy]-1-ethylbenzol;
 3,4-bis[4-(trans-4-[3-Acryloyloxypropyl]cyclohexyl)phenylcarbonyloxy]-1-propylbenzol;
 Methyl 3,4-bis[4-(trans-4-[3-acryloyloxypropyl]cyclohexyl)phenylcarbonyloxy]benzoesäureester;
 Ethyl 3,4-bis[4-(trans-4-[3-acryloyloxypropyl]cyclohexyl)phenylcarbonyloxy]benzoesäureester;
 Propyl 3,4-bis[4-(trans-4-[3-acryloyloxypropyl]cyclohexyl)phenylcarbonyloxy]benzoesäureester;
 3,4-bis[4-(2-[trans-4-(3-Acryloyloxypropyl)cyclohexyl]ethyl)phenylcarbonyloxy]benzonitril;
 Methyl 3,4-bis[4-(2-[trans-4-(3-acryloyloxypropyl)cyclohexyl]ethyl)phenylcarbonyloxy]benzoesäureester;
 Ethyl 3,4-bis[4-(2-[trans-4-(3-acryloyloxypropyl)cyclohexyl]ethyl)phenylcarbonyloxy]benzoesäureester.

Beispiel 7

Zu einer Lösung von 1.00 g Acrylsäure 6-[4'-(trans-4-(2-carboxy-ethyl)cyclohexyl)-biphenyl-4-yloxy]-hexylester, 0.127 g 3,4-Dihydroxybenzonitril und 0.255 g 4-Dimethylamino-pyridin (DMAP) in 30 ml Dichlormethan wird bei 0 °C langsam eine Lösung von 0.433 g N-Ethyl-N'-(3-dimethylaminopropyl-carbodiimid-hydrochlorid (EDC) in 5 ml Dichlormethan zugetropft, über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, auf 50 ml Wasser gegossen und dann dreimal mit je 25 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und anschliessend eingeengt. Chromatographische Reinigung des Rückstandes an Kieselgel mit Cyclohexan/Ethylacetat (Vol. 8:2) und zweimaliges Umkristallisieren der gemäss Dünnschichtchromatographie reinen Fraktionen aus einem Cyclohexan/Ethylacetat Gemisch (Vol. 8:2) ergibt 0.48 g 3,4-Bis-[3-(trans-4-[4'-(6-acryloyloxy-hexyloxy)-biphenyl-4-yl]-cyclohexyl)-propionyloxy]-benzonitril.

Der als Ausgangsmaterial verwendete Acrylsäure 6-[4'-(trans-4-(2-carboxy-ethyl)-cyclohexyl)-biphenyl-4-yloxy]-hexylester wird wie folgt hergestellt:

(a). Eine Lösung von 5.238 g Dihydroxy-[4-(6-hydroxy-hexyloxy)-phenyl]-boran, 8.206 g Trifluormethansulfonsäure-4-[trans-4-(2-[1,3]dioxolan-2-yl-ethyl)-cyclohexyl]-phenylester, 6.368 g tri-Kaliumphosphat, 2.619 g Kaliumbromid und 0.578 g Tetrakis-triphenylphosphin)-palladium in 100 ml Dioxan wird über Nacht bei 85 °C unter Stickstoff gerührt. Nach dem Abkühlen verdünnt man die Lösung mit 100 ml Ether, wäscht dreimal mit je 50 ml Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat, filtriert und engt ein. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit Cyclohexan/Ethylacetat (Vol. 8:2) gereinigt. Dies ergibt 6.2 g 6-[4'-(trans-4-(2-[1,3]Dioxolan-2-yl-ethyl)cyclohexyl)-biphenyl-4-yloxy]-hexan-1-ol.

(b). Zu einer Lösung von 6.2 g 6-[4'-(trans-4-(2-[1,3]Dioxolan-2-yl-ethyl)cyclohexyl)-biphenyl-4-yloxy]-hexan-1-ol, 1.48 g Acrylsäure und 1.67 g 4-Dimethylamino-pyridin in 50 ml Dichlormethan tropft man unter Rühren bei 0 - 5 °C innerhalb 5 Minuten 3.38 g Dicyclohexylcarbodiimid in 5 ml Dichlormethan zu. Das Reaktionsgemisch wird über

Nacht weiter gerührt, filtriert und dann eingeeengt. Chromatographie des Rückstandes an Kieselgel mit Cyclohexan/Ethylacetat (Vol. 8:2) ergibt 5.14 g Acrylsäure 6-[4'-(trans-4-(2-[1,3]dioxolan-2-yl-ethyl)-cyclohexyl)-biphenyl-4-yloxy]-hexylester.

(c). 5.14 g Acrylsäure 6-[4'-(trans-4-(2-[1,3]dioxolan-2-yl-ethyl)-cyclohexyl)-biphenyl-4-yloxy]-hexylester werden in 100 ml Toluol gelöst. Nach Zugabe von 50 ml Ameisensäure wird der Ansatz 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann trennt man die organische Phase ab und extrahiert die wässrige Phase zweimal mit 50 ml Toluol. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit 100 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Dies ergibt 4.55 g Acrylsäure-6-[4'-(trans-4-(3-oxo-propyl)-cyclohexyl)-biphenyl-4-yloxy]-hexylester.

(d). Eine Lösung von 4.55 g Acrylsäure- 6-[4'-(trans-4-(3-oxo-propyl)-cyclohexyl)-biphenyl-4-yloxy]-hexylester in 100 ml Aceton wird bei 5 °C tropfenweise mit 20 ml Jones' Reagenz versetzt. Das Gemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, auf 100 ml Wasser gegossen und dreimal mit 50 ml Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingeengt. Dies ergibt 3.86 g Acrylsäure 6-[4'-(trans-4-(2-carboxy-ethyl)-cyclohexyl)-biphenyl-4-yloxy]-hexylester.

In analoger Weise können folgende Verbindungen hergestellt werden:

3,4-Bis-[3-[trans-4-[4'-(3-acryloyloxy-propyloxy)-biphenyl-4-yl]-cyclohexyl]-propionyloxy]-benzonitril

3,4-Bis-[3-[trans-4-[4'-(4-acryloyloxy-butyloxy)-biphenyl-4-yl]-cyclohexyl]-propionyloxy]-benzonitril

3,4-Bis-[3-[trans-4-[4'-(5-acryloyloxy-pentyloxy)-biphenyl-4-yl]-cyclohexyl]-propionyloxy]-benzonitril

3,4-Bis-[3-[trans-4-[4'-(6-acryloyloxy-hexyloxy)-biphenyl-4-yl]-cyclohexyl]-propionyloxy]-benzonitril

Methyl 3,4-Bis-[3-[trans-4-[4'-(6-acryloyloxy-hexyloxy)-biphenyl-4-yl]-cyclohexyl]-propionyloxy]-benzoesäureester

Ethyl 3,4-Bis-[3-[trans-4-[4'-(6-acryloyloxy-hexyloxy)-biphenyl-4-yl]-cyclohexyl]-propionyloxy]-benzoesäureester

Propyl 3,4-Bis-[3-[trans-4-[4'-(6-acryloyloxy-hexyloxy)-biphenyl-4-yl]-cyclohexyl]-propionyloxy]-benzoesäureester

Octyl 3,4-Bis-[3-[trans-4-[4'-(6-acryloyloxy-hexyloxy)-biphenyl-4-yl]-cyclohexyl]-propionyloxy]-benzoesäureester

3,4-Bis-[3-[trans-4-[4'-(6-acryloyloxy-hexyloxy)-biphenyl-4-yl]-cyclohexyl]-propionyloxy]-benzol

3,4-Bis-[3-[trans-4-[4'-(6-acryloyloxy-hexyloxy)-biphenyl-4-yl]-cyclohexyl]-propionyloxy]-toluol

3,4-Bis-[3-[trans-4-[4'-(6-acryloyloxy-hexyloxy)-biphenyl-4-yl]-cyclohexyl]-propionyloxy]-ethylbenzol

3,4-Bis-[3-[trans-4-[4'-(6-acryloyloxy-hexyloxy)-biphenyl-4-yl]-cyclohexyl]-propionyloxy]-propylbenzol

Beispiel 8

Eine Lösung aus 1.50 g Acrylsäure 6-[4'-(trans-4-[3-(trifluormethansulfonyl)-propyl]-cyclohexyl)-biphenyl-4-yloxy]-hexyl ester und 0.155 g 3,4-Dihydroxy-benzonitril in 25 ml 1,2-Dimethoxyethan wird bei 0 °C portionweise mit 0.286 g Kalium-tertiär-butylat versetzt und anschliessend über Nacht bei 85 °C gerührt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird auf 25 ml Wasser gegossen und dann dreimal mit 20 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit 50 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingeeengt. Chromatographische Reinigung des Rückstandes an Kieselgel mit Cyclohexan/Ethylacetat (Vol. 8:2) und zweimaliges Umkristallisieren der gemäss Dünnschichtchromatographie reinen Fraktionen aus einem Cyclohexan/Ethylacetat Gemisch (Vol. 8:2) ergibt 1.10 g 3,4-Bis-[3-[trans-4-[4'-(6-acryloyloxy-hexyloxy)-biphenyl-4-yl]-cyclohexyl]-propoxy]-benzonitril.

Der als Ausgangsmaterial verwendete Acrylsäure 6-[4'-(trans-4-[3-(trifluormethansulfonyl)-propyl]-cyclohexyl)-biphenyl-4-yloxy]-hexyl ester wird wie folgt hergestellt:

(a). Ein Gemisch von 0.123 g Natriumborhydrid und 10 ml Wasser wird bei 0 °C tropfenweise mit einer Lösung von 5.00 g Acrylsäure- 6-[4'-(trans-4-(3-oxo-propyl)-cyclohexyl)-biphenyl-4-yloxy]-hexylester in 50 ml Dioxan versetzt.

Der Ansatz wird anschliessend 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Man giesst das Reaktionsgemisch auf 50 ml Wasser, trennt die Phasen und extrahiert die wässrige Phase zweimal mit je 25 ml Ethylacetat. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingeeengt. Chromatographische Reinigung des Rückstandes an Kieselgel mit Cyclohexan/Ethylacetat (Vol. 8:2) ergibt 4.77 g Acrylsäure-6-[4'-[trans-4-(3-hydroxy-propyl)-cyclohexyl]-biphenyl-4-yloxy]-hexyl ester.

(b). Zu einer Lösung aus 4.77 g Acrylsäure-6-[4'-[trans-4-(3-hydroxy-propyl)-cyclohexyl]-biphenyl-4-yloxy]-hexylester und 1.32 g Lutidin in 100 ml Dichlormethan wird bei 0 °C 3.47 g Trifluormethansulfonsäureanhydrid gelöst in 10 ml Dichlormethan zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 90 Minuten bei 0 °C gerührt und anschliessend auf 100 ml Wasser gegossen und zweimal mit 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Chromatographische Reinigung des Rückstandes an Kieselgel mit Cyclohexan/Ethylacetat (Vol. 8:2) ergibt 5.09 g Acrylsäure-6-[4'-[trans-4-[3-(trifluormethansulfonyloxy)-propyl]-cyclohexyl]-biphenyl-4-yloxy]-hexylester.

In analoger Weise können folgende Verbindungen hergestellt werden:

3,4-Bis-[3-[trans-4-[4'-(3-acryloyloxy-propyloxy)-biphenyl-4-yl]-cyclohexyl]-propoxy]benzonitril

3,4-Bis-[3-[trans-4-[4'-(4-acryloyloxy-butyloxy)-biphenyl-4-yl]-cyclohexyl]-propoxy]benzonitril

3,4-Bis-[3-[trans-4-[4'-(5-acryloyloxy-pentyloxy)-biphenyl-4-yl]-cyclohexyl]-propoxy]benzonitril

3,4-Bis-[3-[trans-4-[4'-(6-acryloyloxy-hexyloxy)-biphenyl-4-yl]-cyclohexyl]-propoxy]benzonitril

Methyl 3,4-bis-[3-[trans-4-[4'-(6-acryloyloxy-hexyloxy)-biphenyl-4-yl]-cyclohexyl]-propoxy]benzoesäureester

Ethyl 3,4-bis-[3-[trans-4-[4'-(6-acryloyloxy-hexyloxy)-biphenyl-4-yl]-cyclohexyl]-propoxy]benzoesäureester

Propyl 3,4-bis-[3-[trans-4-[4'-(6-acryloyloxy-hexyloxy)-biphenyl-4-yl]-cyclohexyl]-propoxy]benzoesäureester

Octyl 3,4-bis-[3-[trans-4-[4'-(6-acryloyloxy-hexyloxy)-biphenyl-4-yl]-cyclohexyl]-propoxy]benzoesäureester

3,4-bis-[3-[trans-4-[4'-(6-acryloyloxy-hexyloxy)-biphenyl-4-yl]-cyclohexyl]-propoxy]benzol

3,4-bis-[3-[trans-4-[4'-(6-acryloyloxy-hexyloxy)-biphenyl-4-yl]-cyclohexyl]-propoxy]toluol

3,4-bis-[3-[trans-4-[4'-(6-acryloyloxy-hexyloxy)-biphenyl-4-yl]-cyclohexyl]-propoxy]ethylbenzol

3,4-bis-[3-[trans-4-[4'-(6-acryloyloxy-hexyloxy)-biphenyl-4-yl]-cyclohexyl]-propoxy]propylbenzol.

Beispiel 9

Zu einer Lösung von 1.00 g Acrylsäure-4-[2',3'-difluor-4''-(3-carboxy-propyl)-1,2':4',1''-terphenyl-4-yloxy]-butyl ester, 0.123 g 3,4-Dihydroxy-benzonitril und 0.247 g 4-Dimethylamino-pyridin (DMAP) in 30 ml Dichlormethan wird bei 0 °C langsam eine Lösung von 0.418 g N-Ethyl-N'-(3-dimethylaminopropyl)-carbodiimid-hydrochlorid (EDC) in 5 ml Dichlormethan zugetropft, über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, auf 50 ml Wasser gegossen und dann dreimal mit je 25 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und anschliessend eingeeengt. Chromatographische Reinigung des Rückstandes an Kieselgel mit Cyclohexan/Ethylacetat (Vol. 8:2) und zweimaliges Umkristallisieren der gemäss Dünnschichtchromatographie reinen Fraktionen aus einem Cyclohexan/Ethylacetat Gemisch (Vol. 8:2) ergibt 0.39 g 3,4-Bis-[4-[4''-(4-acryloyloxy-butoxy)-2',3'-difluor-1,1':4',1''-terphenyl]-butyryloxy]-benzonitril.

Der als Ausgangsmaterial verwendete Acrylsäure-4-[2',3'-difluor-4''-(3-carboxy-propyl)-1,2':4',1''-terphenyl-4-yloxy]-butyl ester wird wie folgt hergestellt:

(a). Zu einer Lösung von 5.80 g 2-[3-(2',3'-Difluor-biphenyl-4-yl)-propyl]-[1,3]dioxolan in 80 ml trockenem Tetrahydrofuran unter Stickstoff tropft man bei -78 °C langsam 13.0 ml 1.6 molare Lösung von Butyl-Lithium in Hexan zu und lässt 2.5 Stunden bei dieser Temperatur rühren. Dann tropft man eine Lösung von 4.32 g Trimethylborat in 10 ml Tetrahydrofuran zu. Man lässt die Lösung langsam erwärmen und rührt über Nacht bei Raumtemperatur. Dann setzt man 50 ml 10%ige Salzsäure zu, rührt eine Stunde, trennt die Phasen und extrahiert zweimal mit 25 ml Ether.

Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit 50 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingeengt. Dies ergibt 5.3 g [2,3-Difluor-4'-(4-oxo-butyl)-biphenyl-4-yl]-dihydroxy-boran.

(b). Eine Lösung von 5.30 g [2,3-Difluor-4'-(4-oxo-butyl)-biphenyl-4-yl]-dihydroxy-boran, 6.18 g Acrylsäure 3-(bromo-phenoxy)-propyl ester, 0.50 g Tetrakis-(triphenylphosphin)-palladium und 17.5 ml 2M Natriumcarbonat-Lösung in 100 ml 1,2-Dimethoxyethan wird über Nacht bei 85 °C unter Stickstoff gerührt. Nach dem Abkühlen verdünnt man die Lösung mit 100 ml Ether, wäscht dreimal mit je 50 ml Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat, filtriert und engt ein. Der Rückstand wird säulenchromatographisch an Kieselgel mit Cyclo-hexan/Ethylacetat (Vol. 8:2) gereinigt. Dies ergibt 5.55 g Acrylsäure 4-[2',3'-difluor-4''-(4-oxo-butyl)-1,2':4',1''-terphenyl-4-yloxy]-butylester.

(c). Eine Lösung von 5.55 g Acrylsäure 4-[2',3'-difluor-4''-(4-oxo-butyl)-1,2':4',1''-terphenyl-4-yloxy]-butyl ester in 100 ml Aceton wird bei 5 °C tropfenweise mit 20 ml Jones' Reagenz versetzt. Das Gemisch wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, auf 100 ml Wasser gegossen, dreimal mit 50 ml Ethylacetat extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt, zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingeengt. Dies ergab 5.29 g Acrylsäure 4-[2',3'-difluor-4''-(3-carboxy-propyl)-1,2':4',1''-terphenyl-4-yloxy]-butyl ester.

In analoger Weise können folgende Verbindungen hergestellt werden:

3,4-Bis-[4-[4''-(3-acryloyloxy-propoxy)-2',3'-difluor-1,1':4',1''-terphenyl]-butyryloxy]-benzonitril

3,4-Bis-[4-[4''-(5-acryloyloxy-pentoxy)-2',3'-difluor-1,1':4',1''-terphenyl]-butyryloxy]benzonitril

3,4-Bis-[4-[4''-(6-acryloyloxy-hexoxy)-2',3'-difluor-1,1':4',1''-terphenyl]-butyryloxy]benzonitril

Methyl 3,4-bis-[4-[4''-(4-acryloyloxy-butoxy)-2',3'-difluor-1,1':4',1''-terphenyl]-butyryloxy]-benzoesäureester

Ethyl 3,4-bis-[4-[4''-(4-acryloyloxy-butoxy)-2',3'-difluor-1,1':4',1''-terphenyl]-butyryloxy]-benzoesäureester

Propyl 3,4-bis-[4-[4''-(4-acryloyloxy-butoxy)-2',3'-difluor-1,1':4',1''-terphenyl]-butyryloxy]-benzoesäureester

Octyl 3,4-bis-[4-[4''-(4-acryloyloxy-butoxy)-2',3'-difluor-1,1':4',1''-terphenyl]-butyryloxy]-benzoesäureester

3,4-bis-[4-[4''-(4-acryloyloxy-butoxy)-2',3'-difluor-1,1':4',1''-terphenyl]-butyryloxy]-benzol

3,4-bis-[4-[4''-(4-acryloyloxy-butoxy)-2',3'-difluor-1,1':4',1''-terphenyl]-butyryloxy]-toluol

33,4-bis-[4-[4''-(4-acryloyloxy-butoxy)-2',3'-difluor-1,1':4',1''-terphenyl]-butyryloxy]-ethylbenzol

3,4-bis-[4-[4''-(4-acryloyloxy-butoxy)-2',3'-difluor-1,1':4',1''-terphenyl]-butyryloxy]-propylbenzol

Beispiel 10

Eine Lösung aus 1.50 g Acrylsäure 4-[2',3'-difluor-4''-[4-(trifluormethansulfonyloxy)-butyl]-1,2':4',1''-terphenyl-4-yloxy]-butyl ester und 0.156 g 3,4-Dihydroxybenzonitril in 25 ml 1,2-Dimethoxyethan wird bei 0 °C portionweise mit 0.292 g Kalium-tertiär-butylat versetzt und anschliessend über Nacht bei 85 °C gerührt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wird auf 25 ml Wasser gegossen und dann dreimal mit 20 ml Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit 50 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert und eingeengt. Chromatographische Reinigung des Rückstandes an Kieselgel mit Cyclohexan/Ethylacetat (Vol. 8:2) und zweimaliges Umkristallisieren der gemäss Dünnschichtchromatographie reinen Fraktionen aus einem Cyclohexan/Ethylacetat Gemisch (Vol. 8:2) ergibt 0.65 g 3,4-Bis-[4-[4''-(4-acryloyloxy-butoxy)-2',3'-difluor-1,1':4',1''-terphenyl]-butoxy]benzonitril.

Der als Ausgangsmaterial verwendete Acrylsäure 4-[2',3'-difluor-4''-[4-(trifluormethansulfonyloxy)-butyl]-1,2':4',1''-terphenyl-4-yloxy]-butyl ester wird wie folgt hergestellt:

(a). Ein Gemisch von 0.119 g Natriumborhydrid und 10 ml Wasser wird bei 0 °C tropfenweise mit einer Lösung von 5.00 g Acrylsäure 4-[2',3'-difluor-4''-(4-oxo-butyl)-1,2':4',1''-terphenyl-4-yloxy]-butyl ester in 50 ml Dioxan versetzt. Der Ansatz wird anschliessend 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Man giesst das Reaktionsgemisch auf 50 ml Wasser, trennt die Phasen und extrahiert die wässrige Phase zweimal mit je 25 ml Ethylacetat. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen über Magnesiumsulfat getrocknet, filtriert

und eingeengt. Chromatographische Reinigung des Rückstandes an Kieselgel mit Cyclohexan/Ethyl-acetat (Vol. 8:2) ergibt 4.49 g Acrylsäure 4-[2',3'-difluor-4''-(4-hydroxy-butyl)-1,2':4',1''-terphenyl-4-yloxy]-butyl ester.

(b). Zu einer Lösung aus 4.40 g Acrylsäure 4-[2',3'-difluor-4''-(4-hydroxy-butyl)-1,2':4',1''-terphenyl-4-yloxy]-butyl ester und 1.18 g Lutidin in 100 ml Dichlormethan wird bei 0 °C 3.10 g Trifluormethansulfonsäureanhydrid gelöst in 10 ml Dichlormethan zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 90 Minuten bei 0 °C gerührt und anschliessend auf 100 ml Wasser gegossen und zweimal mit 50 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Chromatographische Reinigung des Rückstandes an Kieselgel mit Cyclohexan/Ethylacetat (Vol. 8:2) ergibt 4.20 g Acrylsäure-4-[2',3'-difluor-4''-(4-(trifluormethansulfonyloxy)-butyl)-1,2':4',1''-terphenyl-4-yloxy]-butyl ester.

In analoger Weise können folgende Verbindungen hergestellt werden:

3,4-Bis-[4-[4-(3-acryloyloxy-propoxy)-2',3'-difluor-1,1':4',1''-terphenyl]-butoxy]benzonitril

3,4-Bis-[4-[4-(5-acryloyloxy-pentoxy)-2',3'-difluor-1,1':4',1''-terphenyl]-butoxy]benzonitril

3,4-Bis-[4-[4-(6-acryloyloxy-hexoxy)-2',3'-difluor-1,1':4',1''-terphenyl]-butoxy]benzonitril

Methyl 3,4-bis-[4-[4-(4-acryloyloxy-butoxy)-2',3'-difluor-1,1':4',1''-terphenyl]-butoxy]benzoesäureester

Ethyl 3,4-bis-[4-[4-(4-acryloyloxy-butoxy)-2',3'-difluor-1,1':4',1''-terphenyl]-butoxy]benzoesäureester

Propyl 3,4-bis-[4-[4-(4-acryloyloxy-butoxy)-2',3'-difluor-1,1':4',1''-terphenyl]-butoxy]benzoesäureester

Octyl 3,4-bis-[4-[4-(4-acryloyloxy-butoxy)-2',3'-difluor-1,1':4',1''-terphenyl]-butoxy]benzoesäureester

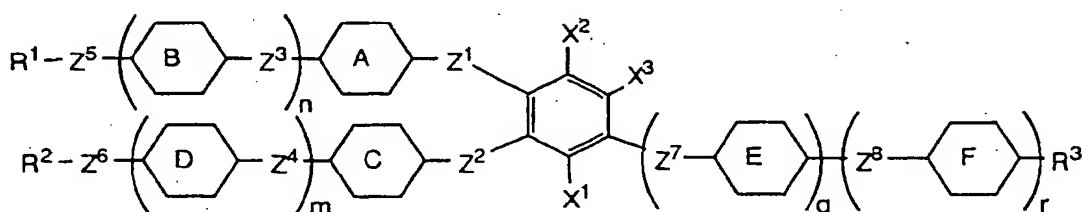
3,4-bis-[4-[4-(4-acryloyloxy-butoxy)-2',3'-difluor-1,1':4',1''-terphenyl]-butoxy]benzol

3,4-bis-[4-[4-(4-acryloyloxy-butoxy)-2',3'-difluor-1,1':4',1''-terphenyl]-butoxy]ethylbenzol

3,4-bis-[4-[4-(4-acryloyloxy-butoxy)-2',3'-difluor-1,1':4',1''-terphenyl]-butoxy]propylbenzol

Patentansprüche

1. Verbindungen der allgemeinen Formel I



I

worin

Ringe A - F

je Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, trans-1,4-Cyclohexylen, trans-1,3-Dioxan-2,5-diyl oder unabhängig voneinander gegebenenfalls mit Halogen, Methyl und/oder Cyano substituiertes 1,4-Phenylen;

Z¹, Z² und Z⁷

unabhängig voneinander -CH₂-(CH₂)₅-, -(CH₂)₅O-, -O(CH₂)₅-, -COO-, -OOC-, -(CH₂)₅COO- oder -(CH₂)₅OOC-;

Z³, Z⁴ und Z⁸

unabhängig voneinander eine Einfachbindung, -CH₂CH₂-, -CH₂O-, -OCH₂-, -COO-, -OOC-, -(CH₂)₄-, -O(CH₂)₃- oder -(CH₂)₃O-;

Z⁵ und Z⁶

-(CY₂)_s-, -O(CY₂)_s-, -(CY₂)_sO-, -(CY₂)_sCOO-, -(CY₂)_sOOC-, -(Si[(CH₃)₂O]_s-,
OCH₂(Si[(CH₃)₂O]_sSi[(CH₃)₂]CH₂O-, oder -NHCH₂(Si[(CH₃)₂O]_sSi[(CH₃)₂]CH₂NH-;

Y

Wasserstoff oder Fluor;

m, n, q und r

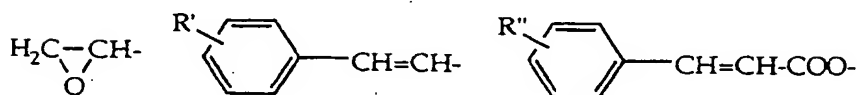
unabhängig voneinander 0, 1 oder 2;

s

eine ganze Zahl von 1 bis 16;

R¹ und R²

vernetzbare Gruppen der Struktur CH₂=CH-, CH₂=CH-COO-, CH₂=C(CH₃)-COO-,
CH₂=C(Cl)-COO-, CH₂=C(Ph)-COO-, CH₂=CH-COO-Ph-, CH₂=CH-CO-NH-,
CH₂=C(CH₃)-CONH-, CH₂=C(Cl)-CONH-, CH₂=C(Ph)-CONH-, CH₂=C(COOR')-CH₂-
COO-, CH₂=CH-O-, CH₂=CH-OOC-, Ph-CH=CH-, CH₃-C(=NR')-, -cis-,trans HOO-
CR'=CR'-COO-;



Ph

Phenyl;

R'

niederes Alkyl;

R''

Methyl, Methoxy, Cyano oder Halogen bedeuten, mit der Massgabe, dass R¹-Z⁵ und R²-
Z⁶ keine -O-O- oder -N-O- Gruppen enthalten;

R³

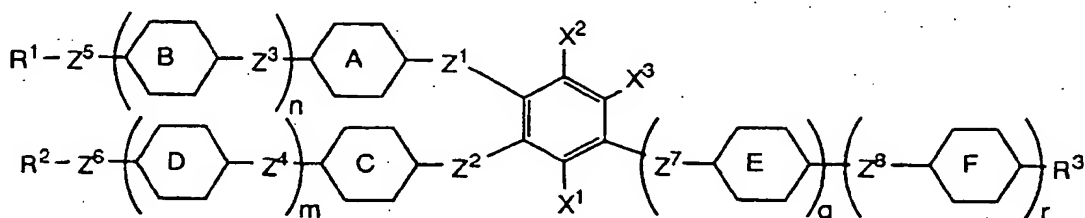
Wasserstoff, Halogen, Cyano, oder eine gegebenenfalls mit Methoxy, Cyano und/oder
Halogen substituierte Alkyl-, Alkoxy-, Alkoxycarbonyl- oder Alkanoyloxy-Gruppe; und

X¹, X² und X³

unabhängig Wasserstoff, Halogen, Cyano oder Niederalkyl bedeuten,

wobei für m=2 und/oder n=2 die beiden Ringe B und D gleich oder verschieden sein können.

2. Verbindungen gemäss Anspruch 1 der Formel I



I

worin

Ringe A - F

je Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, trans-1,4-Cyclohexylen, trans- 1,3-Dioxan-2,5-diyl
oder unabhängig voneinander gegebenenfalls mit Halogen, Methyl und/oder Cyano sub-
stituiertes 1,4-Phenylen;

Z¹, Z² und Z⁷Z³, Z⁴ und Z⁸

unabhängig voneinander -CH₂-CH₂-, -CH₂-O-, -COO-, -OOC-, -(CH₂)₄- oder -(CH₂)₃O-;
unabhängig voneinander eine Einfachbindung, -CH₂CH₂-, -CH₂O-, -OCH₂-, -COO-, -
OOC-, -(CH₂)₄-, -O(CH₂)₃- oder -(CH₂)₃O-;

Z⁵ und Z⁶

-(CY₂)_s-, -O(CY₂)_s-, -(CY₂)_sO-, -(CY₂)_sCOO-, -(CY₂)_sOOC-, -(Si[(CH₃)₂O]_s-,
OCH₂(Si[(CH₃)₂O]_sSi[(CH₃)₂]CH₂O-, oder -NHCH₂(Si[(CH₃)₂O]_sSi[(CH₃)₂]CH₂NH-;

Y

Wasserstoff oder Fluor;

m, n, q und r

unabhängig voneinander 0 oder 1;

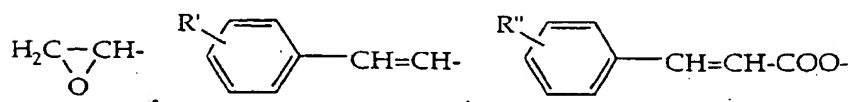
s

eine ganze Zahl von 1 bis 16;

R¹ und R²

vernetzbare Gruppen der Struktur CH₂=CH-, CH₂=CH-COO-, CH₂=C(CH₃)-COO-,
CH₂=C(Cl)-COO-, CH₂=C(Ph)-COO-, CH₂=CH-COO-Ph-, CH₂=CH-CO-NH-,

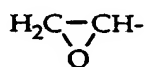
$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CONH}-$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Cl})-\text{CONH}-$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Ph})-\text{CONH}-$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{COOR}')-\text{CH}_2-\text{COO}-$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OOC}-$, $\text{Ph}-\text{CH}=\text{CH}-$, $\text{CH}_3-\text{C}(=\text{NR}')-$, -cis,-trans $\text{HOO}-\text{CR}'=\text{CR}'-\text{COO}-$,



10
15
20
25
30
35
40
45

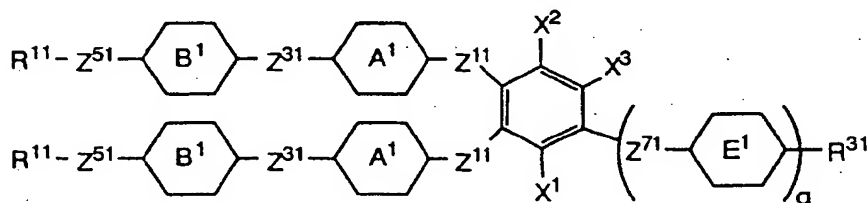
Ph Phenyl;
R' niederes Alkyl;
R'' Methyl, Methoxy, Cyano oder Halogen bedeuten, mit der Massgabe, dass R¹-Z⁵ und R²-Z⁶ keine -O-O- oder -N-O- Gruppen enthalten;
R³ Wasserstoff, Halogen, Cyano, oder eine gegebenenfalls mit Methoxy, Cyano und/oder Halogen substituierte Alkyl-, Alkoxy- oder Alkanoyloxy-Gruppe; und
X¹, X² und X³ unabhängig Wasserstoff, Halogen, Cyano oder Niederalkyl bedeuten.

3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, worin die vernetzbaren Reste R¹ und R² unabhängig voneinander $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-$,



bedeuten.

4. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, worin X¹, X² und X³ Wasserstoff, Fluor, Chlor, Cyano und Methyl bedeuten.
5. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4 der allgemeinen Formel IA

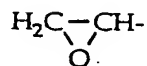


I-A

45
worin

50
55

A¹, B¹ und E¹ unabhängig voneinander gegebenenfalls mit Fluor substituiertes 1,4-Phenylen, Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl oder trans-1,4-Cyclohexylen;
Z¹¹ $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{OOC}-$, $-(\text{CH}_2)_4-$ oder $-(\text{CH}_2)_3\text{O}-$;
Z³¹ eine Einfachbindung, $-\text{CH}_2\text{O}-$, $-\text{COO}-$ oder $-\text{OOC}-$;
Z⁵¹ $-(\text{CH}_2)_5-$, $-(\text{CH}_2)_5\text{O}-$, $-(\text{CH}_2)_5\text{COO}-$ oder $-(\text{CH}_2)_5\text{OOC}-$;
Z⁷¹ $-\text{CH}_2\text{O}-$ oder $-\text{COO}-$;
s' eine ganze Zahl von 3 bis 12;
R¹¹ $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COO}-$, $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{COO}-$, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{O}-$,

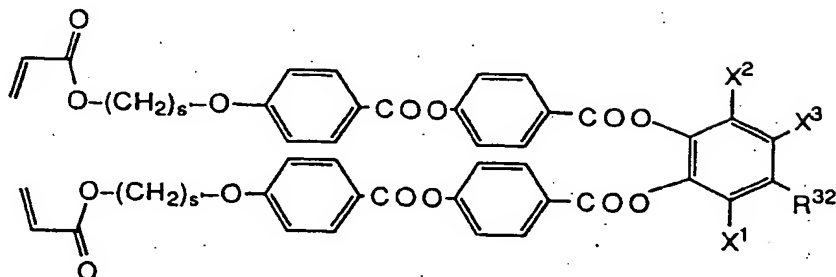


R^{31} Halogen, Cyano, niederes Alkyl oder Alkoxycarbonyl

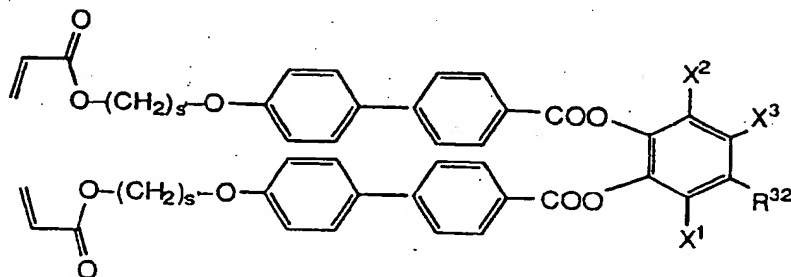
q 0 oder 1 bedeuten und

X^1, X^2 und X^3 die in Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

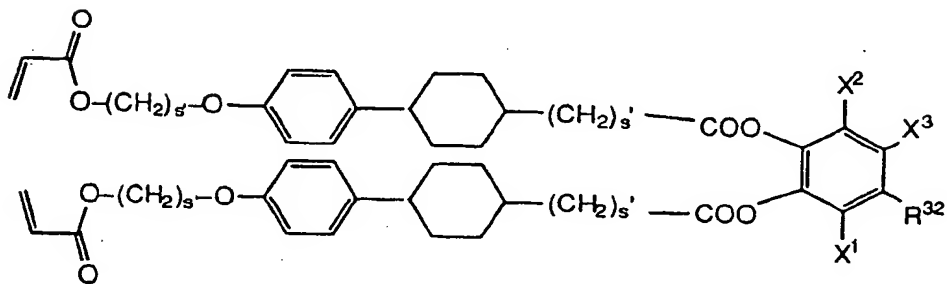
6. Verbindungen nach Anspruch 5 der Formel Ia-c



I-a



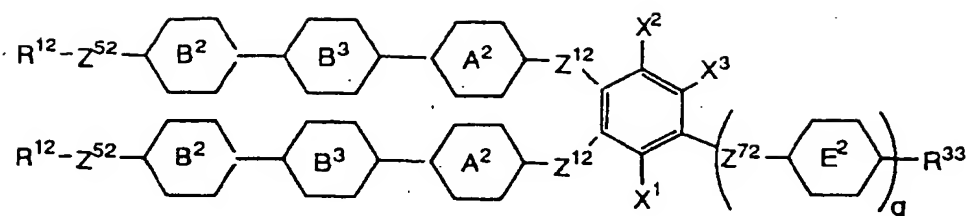
I-b



I-c

worin R^{32} Cyano oder Alkoxycarbonyl; X^1, X^2 und X^3 Wasserstoff bedeutet; und s' die in Anspruch 5 angegebene Bedeutung hat.

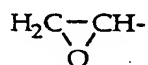
7. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4 der allgemeinen Formel I-B



I-B

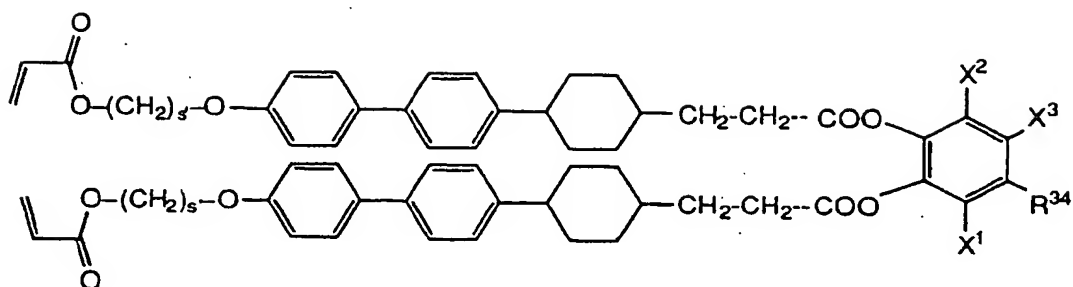
worin

A^2 , B^2 , B^3 und E^2 unabhängig voneinander gegebenenfalls mit Fluor substituiertes 1,4-Phenylen oder trans-1,4-Cyclohexylen;
 Z^{12} $(CH_2)_2COO-$, $(CH_2)_sCOO-$ oder $-(CH_2)_sO-$;
 Z^{52} $-(CH_2)_s-$, $-(CH_2)_sO-$, $-(CH_2)_sCOO-$ oder $-(CH_2)_sOOC-$;
 Z^{72} $-CH_2O-$ oder $-COO-$;
 s' eine ganze Zahl von 3 bis 12;
 R^{12} $CH_2=CH-COO-$, $CH_2=C(CH_3)-COO-$, $CH_2=CH-O-$.

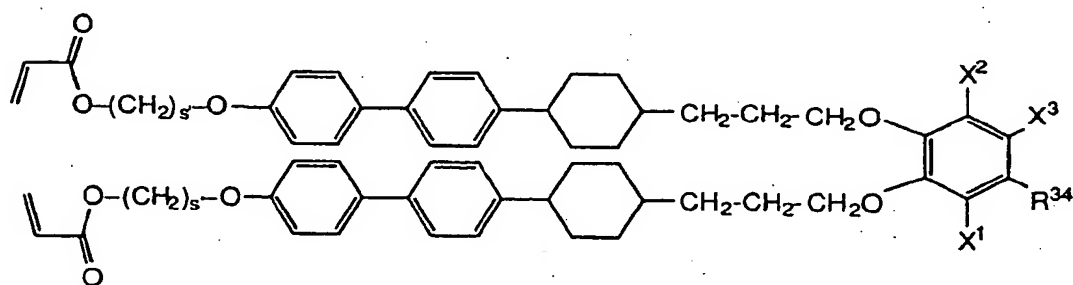


R^{33} Halogen, Cyano oder Alkoxycarbonyl bedeuten.
 q 0 oder 1 bedeuten und
 X^1 , X^2 und X^3 die unter Anspruch 1 angegebene Bedeutung haben.

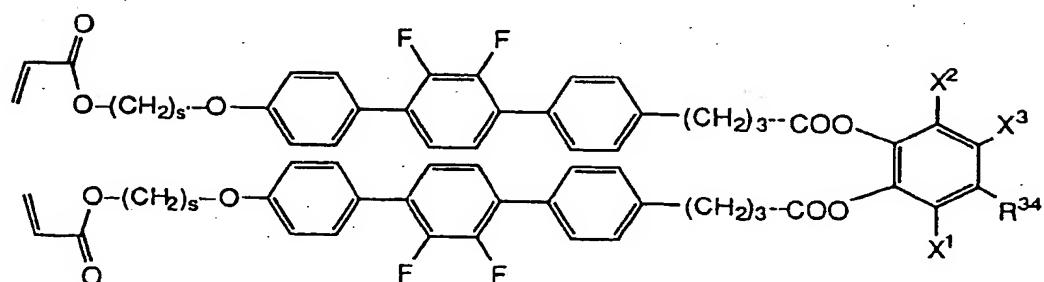
8. Verbindungen nach Anspruch 7 der Formel Id-g



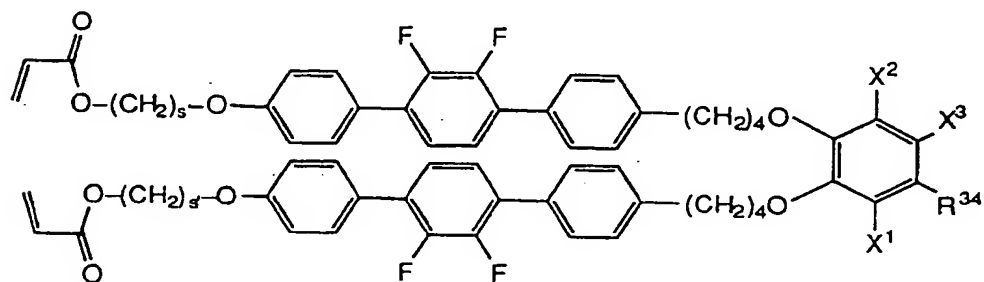
I-d



I-e



I-f

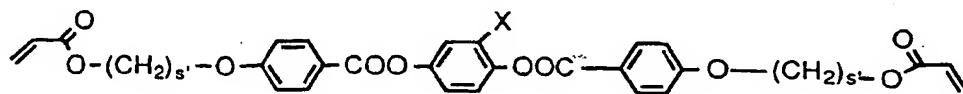


I-g

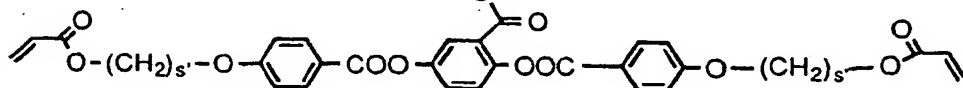
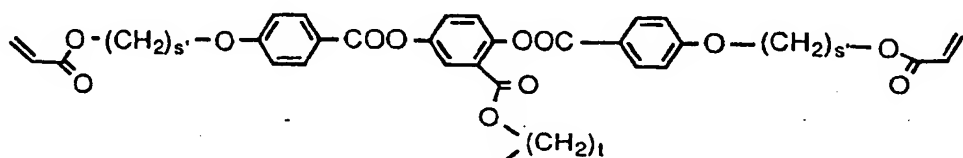
worin R³⁴ Cyano oder Alkoxycarbonyl; X¹, X² und X³ Wasserstoff bedeutet; und s' die in Anspruch 7 angegebene Bedeutung hat.

9. Vernetzbare, flüssigkristalline Gemische bestehend aus mindestens 2 Komponenten, wovon mindestens eine Komponente eine Verbindung der in Anspruch 1 definierten Formel I ist.

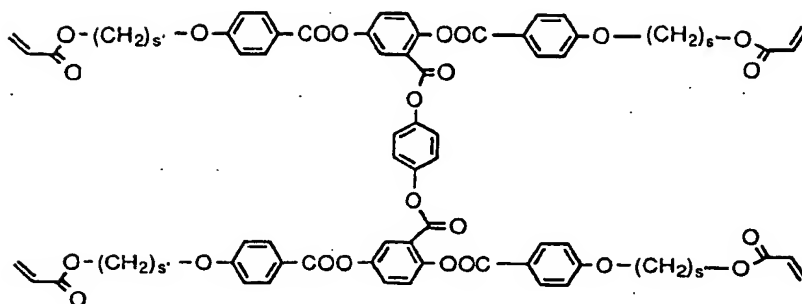
10. Vernetzbare, flüssigkristalline Gemische gemäss Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass sie neben einer oder mehreren Verbindungen der Formel I, eine oder mehrere Verbindungen aus der Gruppe der Formeln



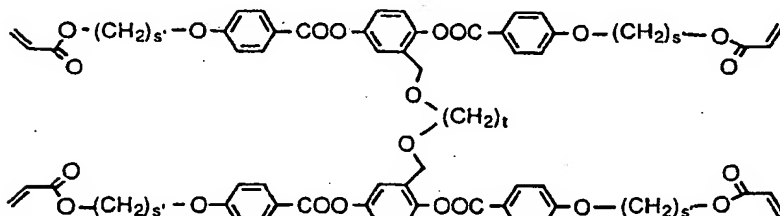
II



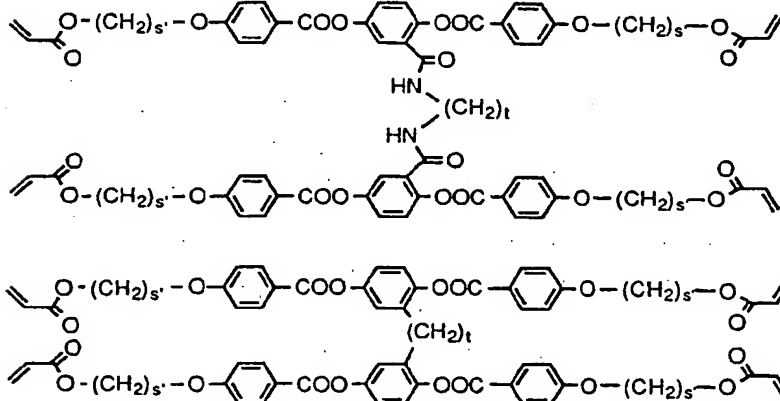
III



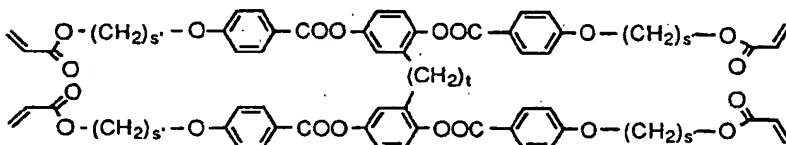
IV



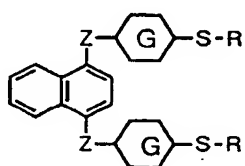
V



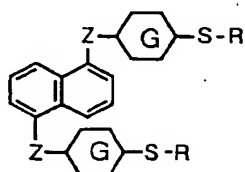
VI



VII



VIII



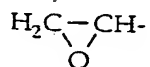
IX

und

worin

X	Wasserstoff, Fluor, Chlor, Brom oder Methyl;
s'	eine ganze Zahl von 3 bis 12;
t	eine ganze Zahl von 2 bis 12;
Z	-OCH ₂ - oder -OOC-;

- G 1,4-Phenylen oder 2- bzw. 3-Fluor-1,4-phenylen;
 S $-(CH_2)_5-$ oder $-(CH_2)_5O-$; und
 R $CH_2=CH-COO-$, $CH_2=C(CH_3)-COO-$, $CH_2=CH-O-$ oder



bedeuten.

11. Verwendung von Verbindungen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8 in ihrem vernetzten Zustand für optische Bauelemente.

12. Verwendung von vernetzbaren flüssigkristallinen Gemischen gemäss einem der Ansprüche 9 oder 10 in ihrem vernetzten Zustand für optische Bauelemente.

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 755 918 A3

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(88) Veröffentlichungstag A3:
05.08.1998 Patentblatt 1998/32

(43) Veröffentlichungstag A2:
29.01.1997 Patentblatt 1997/05

(21) Anmeldenummer: 96111676.1

(22) Anmeldetag: 19.07.1996

(51) Int. Cl.⁶: C07C 255/55, C09K 19/20,
C07C 69/90, C07D 239/34,
C07D 213/30, C07C 43/20,
C09K 19/30, C09K 19/34

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI NL

(30) Priorität: 28.07.1995 CH 2221/95
09.05.1996 EP 96107341

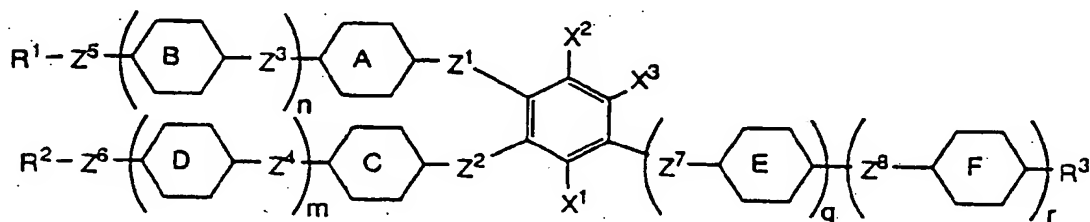
(71) Anmelder: Rolic AG
6301 Zug (CH)

(72) Erfinder: Kelly, Stephen
Beverley HU17 8XA, East Yorkshire (GB)

(74) Vertreter: Eder, Carl E. et al
Patentanwaltsbüro EDER AG
Lindenhofstrasse 40
4052 Basel (CH)

(54) Photovernetzbare flüssigkristalline 1,2-Phenylene-Derivate

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft photovernetzbare flüssigkristalline Verbindungen der allgemeinen Formel

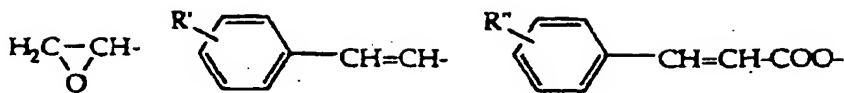


I

worin

- Ringe A - F je Pyridin-2,5-diyl, Pyrimidin-2,5-diyl, trans-1,4-Cyclohexylen, trans-1,3-Dioxan-2,5-diyl oder unabhängig voneinander gegebenenfalls mit Halogen, Methyl und/oder Cyano substituiertes 1,4-Phenylene;
- Z¹, Z² und Z⁷ unabhängig voneinander: -CH₂-(CH₂)_s-, -(CH₂)_sO-, -O(CH₂)_s-, -COO-, -OOC-, -(CH₂)_sCOO- oder -(CH₂)_sOOC-;
- Z³, Z⁴ und Z⁸ unabhängig voneinander eine Einfachbindung, -CH₂CH₂-, -CH₂O-, -OCH₂-, -COO-, -OOC-, -(CH₂)₄-, -O(CH₂)₃- oder -(CH₂)₃O-;
- Z⁵ und Z⁶ -(CY₂)_s-, -O(CY₂)_s-, -(CY₂)_sO-, -(CY₂)_sCOO-, -(CY₂)_sOOC-, -(Si[(CH₃)₂]O)_s-, -OCH₂[Si[(CH₃)₂]O)_sSi[(CH₃)₂]CH₂O-, oder -NHCH₂[Si[(CH₃)₂]O)_sSi[(CH₃)₂]CH₂NH-;
- Y Wasserstoff oder Fluor;
- m, n, q und r unabhängig voneinander 0, 1 oder 2;
- s eine ganze Zahl von 1 bis 16;
- R¹ und R² vernetzbare Gruppen der Struktur CH₂=CH-, CH₂=CH-COO-, CH₂=C(CH₃)-COO-, CH₂=C(Cl)-COO-

EP 0 755 918 A3



- Ph Phenyl;
 R' niederes Alkyl;
 R'' Methyl, Methoxy, Cyano oder Halogen bedeuten, mit der Massgabe, dass R¹-Z⁵ und R²-X⁶ keine -O-
 O- oder -N-O- Gruppen enthalten;
 R³ Wasserstoff, Halogen, Cyano, oder eine gegebenenfalls mit Methoxy, Cyano und/oder Halogen substi-
 tuierte Alkyl-, Alkoxy-, Alkoxycarbonyl- oder Alkanoyloxy-Gruppe; und
 X¹, X² und X³ unabhängig Wasserstoff, Halogen, Cyano oder Niederalkyl bedeuten,

wobei für m=2 und/oder n=2 die beiden Ringe B und D gleich oder verschieden sein können, flüssigkristalline Gemi-
 sche, die solche Verbindungen enthalten, sowie deren Verwendung im vernetzten Zustand als optische Bauelemente.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 96 11 1676

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
A	EP 0 611 981 A (F. HOFFMANN-LA ROCHE AG) 24. August 1994 * das ganze Dokument *	1-12	C07C255/55 C09K19/20 C07C69/90 C07D239/34 C07D213/30 C07C43/20 C09K19/30 C09K19/34
A	DE 42 26 994 A (SIEMENS AG) 17. Februar 1994 * das ganze Dokument *	1-12	
A	WO 95 16007 A (BASF AG) 15. Juni 1995 * das ganze Dokument *	1-12	
P, A	EP 0 700 981 A (F. HOFFMANN-LA ROCHE AG) 13. März 1996 * das ganze Dokument *	1-12	
P, A	WO 95 24455 A (BASF AG) 14. September 1995 * das ganze Dokument *	1-12	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
			C07C C07D C09K
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 12. Juni 1998	Prüfer Beslier, L
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur</p> <p>T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			

EPO FORM 1503 03/82 (P04C03)

THIS PAGE BLANK (USPTO)